Lgr 15 fl.

Chem. 118c

1/11

21/14

<36610521290018

<36610521290018

Bayer. Staatsbibliothek

...schreibung. constitit in albis 7 fl 12 xr
— : — Einband — 30 xr
7 fl 42 xr

HANDBUCH

DER

THEORETISCHEN

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN

Doct. d. Medicin; Grofsh. Bad. Hofrath; ord. Prof. d. Med. u. Chemie an der Univ. zu Heidelberg; der Kön. Ak. d. Wissensch. zu München, der Kais. Leop. Carol. Ak. d. Naturforscher, der Heidelberger u. der Niederrh. Gesellsch. für Naturwiss. u. Medicin, der Senkenbergischen, Marburger u. Wetterauer naturf. Gesellschaft, so wie der für Mineralogie zu Dresden, f. nützl. Künste in Frankfurt, f. Pharmacie zu Petersburg und der Apothekervereine in Baden u. im nördl. Deutschl. Mitglied.

ERSTER BAND

WELCHER

DIE LEHRE VON DER COHÄSION UND ADHÄSION, VON DER AFFINITÄT IM ALLGEMEINEN, VON DEN UNWÄGBAREN STOFFEN UND VON DEN UNORGANISCHEN VERBINDUNGEN DER WÄGBAREN STOFFE ENTHÄLT.

DRITTE VERBESSERTE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

FRANKFURT AM MAIN

BEI FRANZ VARRENTRAPP

1 8 2 7.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorrede.

Die bedeutende Vermehrung der Bogenzahl vom vorliegenden ersten Bande, in Vergleich mit der zweiten Auflage, rührt zwar zum Theil davon her, daſs Manches, schon früher bekannt gewesene, umgestaltet und manche zur Verdeutlichung mehrerer chemischer Vorgänge nöthig scheinende Erklärung zugefügt worden ist; — allein der Hauptgrund der Vermehrung liegt in dem immer steigenden Eifer, mit welchem so viele ausgezeichnete Männer der ersten Nationen das sonst so vernachläſsigte und doch so reiche Feld des chemischen Wissens bearbeiten. Die Masse der von ihnen unaufhörlich geliefert werdenden chemischen Früchte ist so bedeutend, daſs Derjenige, der es sich zur Pflicht gemacht hat, dieselben zu sammeln, sie von der Spreu (welche in dem Heere naturwissenschaftlicher Journale

häufig für Frucht verkauft wird) zu sondern, und sie zu ordnen, den chemischen Arbeitern zurufen möchte: Haltet ein, sonst werde ich nicht fertig! — wenn nicht derjenige bewunderungswürdige Mann, welchem wir seit Jahren bei weitem die meisten und die wichtigsten Bereicherungen verdanken, durch die mehrmalige Herausgabe seines so ausführlichen, trefflichen Lehrbuchs auf eine beschämende Art bewiese, wieviel mehr, als bloſses Zusammentragen und Ordnen, ein Einzelner zu leisten vermag.

Wie lange wird noch die Chemie fortwachsen, wie seit einigen Jahrzehnten? Wahrscheinlich noch sehr lange. Denn die Entdeckungen über die Fluor- und die Schwefel-Verbindungen, über das Molybdän u. s. w. beweisen uns, daſs auch die bekannteren Stoffe noch lange nicht nach allen Beziehungen erforscht worden sind; welche Unzahl neuer Verbindungen liefert nicht auſserdem jeder neu entdeckte einfache Stoff, und wer möchte an der Entdeckung noch vieler zweifeln, wenn er sieht, wie alle Paar Jahre in so bekannten und längst fast auf alle mögliche Weise bearbeiteten Materialien, wie das Seewasser, die selenhaltigen Kiese und der Galmei sind, neue Stoffe gefunden werden? Wieviel Theile der Pflanzen und Thiere bleiben endlich noch zu untersuchen übrig, welche noch so manche uns unbekannte organische Verbindung einschlieſsen mögen!

Glücklicherweise wächst mit der Masse der chemischen Thatsachen nicht in gleichem Maaſse die Schwierigkeit ihres Studiums. Denn je vollständiger wir die chemischen Verhältnisse kennen lernen, um so mehr Gesetze und Analogien ergeben sich, die das Aneinanderreihen, Uebersehen und Behalten der Thatsachen äuſserst erleichtern, und durch das höhere Interesse, welches sie darbieten, den Eifer zur Besiegung der Schwierigkeiten vermehren. Wieviel ist nicht vorzüglich durch die stöchiometrischen Gesetze aufgehellt und vereinfacht?

Dennoch ist jetzt die im vorliegenden Handbuch zusammengetragene Masse von solchem Umfange, daſs sie dem ersten Anfänger, der nicht sehr viel Eifer und Fleiſs auf deren Studium verwendet, abschreckend erscheint. Diese Ueberzeugung hat in mir den schon längst gehegten Plan zur Reife gebracht, ein viel kürzeres, etwa auch Realschulen angemessenes, Werk für solche erste Anfänger auszuarbeiten, welches dieselben mit den wichtigsten Puncten der Chemie vertraut machen, und zu dem einstigen Benutzen gröſserer chemischer Werke, wie des vorliegenden, vorbereiten möge. Ich hoffe, daſs bis zum Herbst dieses Jahrs der unorganische Theil dieses Grundrisses beendigt seyn wird. Dadurch wird zugleich Herrn Dr. Prestinari hierselbst, der sich, um ohne sonderliche Anstrengung auch ein Werk zu liefern, erlaubt hat,

das meinige (zum Theil im Verhältnisse, als die Bogen desselben die Presse verließen und einzig meinen Zuhörern mitgetheilt wurden, und also, noch ehe sie Gegenstand des Buchhandels waren) einem großen Theil nach abzuschreiben und einigen Unsinn hinzuzufügen, für die Zukunft diese Mühe erspart.

Die Beendigung des zweiten Bandes des vorliegenden Handbuchs wird wohl noch ein Jahr erfordern. Diesem wird in Zusätzen alles Wichtigere angehängt werden, was bis dorthin im ganzen Gebiete der theoretischen Chemie entdeckt seyn wird.

Heidelberg im Mai 1827.

Der Verfasser.

Uebersicht der in dem Werke vorkommenden Abkürzungen.

Crell chem. J. bedeutet: Chemisches Journal von Dr. *Lorenz Crell.* Lemgo. 1778 — 1781. 6 Theile.
Crell N. Entd. bed.: Die neuesten Entdeckungen in der Chemie von Dr. *Lorenz Crell.* Leipzig. 1781 — 1784. 12 Theile.
Crell Ann. bed.: — Chemische Annalen von Dr. *Lorenz v. Crell.* Helmst. u. Leipz. 1784 — 1804. 40 Bände.
Voigt N. Mag. bed.: Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde von *Joh. Heinr. Voigt.* Jena, Weimar. 1797—1806. 12 Bände.
Gren A. J. bed.: Journal der Physik von *F. A. C. Gren.* Halle u. Leipzig. 1790 — 1794. 8 Bände.
Gren N. J. bed.: Neues Journal der Physik von *F. A. C. Gren.* Leipz. 1795 — 97. 4 Bände.
Gilb. bed.: — Annalen der Physik; herausgegeben von *L. W. Gilbert.* Halle. 1799 — 1824. 76 Bände.
Pogg. bed.: Annalen der Physik und Chemie von *Poggendorff.* Leipz. 1824 — 1826. 8 Bände. Wird fortgesetzt.
Scher. J. bed.: — Allgemeines Journal der Chemie; herausgegeben von Dr. *Al. Nic. Scherer.* Leipz. 1799 — 1803. 10 Bände.
Scher. N. Bl. bed.: Nordische Blätter für die Chemie von *Al. Nic. Scherer.* Halle. 1817. 1 Band.
Scher. N. Ann. bed.: Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von *Al. Nic. Scherer.* Petersburg. 1819 — 1822. 8 Bände.
A. Gehl. bed.: — Neues allgemeines Journal der Chemie; herausgegeben von *A. F. Gehlen.* Berlin. 1803 — 1805. 6 Bände.
N. Gehl. bed.: — Journal für die Chemie und Physik; herausgegeben von Dr. *A. F. Gehlen.* Berlin; und bedeutet auch: Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie; herausgegeben von Dr. *A. F. Gehlen.* Berlin. 1806 — 1810. 9 Bände.
Schw. bed.: — Journal für Chemie und Physik; herausgegeben von Dr. *J. S. C. Schweigger.* Nürnberg; Halle. 1811 — 1827. 48 Bände. Wird fortgesetzt.
A. Tr. bed.: Journal der Pharmacie von *Joh. Barthol. Trommsdorff.* Leipz. 1794 — 1816. 25 Bände.
N. Tr. bed.: Neues Journal der Pharmacie von *Joh. Barthol. Trommsdorff.* Leipz. 1817 — 1826. 13 Bände. Wird fortgesetzt.
Taschenb. bed.: Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar. 1780 — 1826. 47 Bände. Wird fortgesetzt.
Berl. Jahrb. bed.: Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin. 1795 bis 1827. Wird fortgesetzt.
Repert. bed.: Repertorium für die Pharmacie von *Buchner* (der erste Band von *Gehlen*). Erlangen. 1815—27. 25 Bände. Wird fortgesetzt.
Br. Arch. bed.: Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland von *Rud. Brandes.* 1822—27. 20 Bände. Wird fortgesetzt.
Mag. Pharm. bed.: Magazin der Pharmacie, zuerst von *Hänle*, jetzt von *Geiger* herausgegeben. Karlsruhe. 1823 — 27. 17 Bände. Wird fortgesetzt.
Kastn. Arch. bed.: Archiv für die gesammte Naturlehre von *K. W. G. Kastner.* Erlangen 1824 — 26. 9 Bände. Wird fortgesetzt.
J. Phys. bed.: Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Par *Rozier*, — *Delametherie*, — *Ducrotay de Blainville.* Paris. 1771 — 1823. 96 Bände.

Ann. Chim. bed.: — Annales de chimie, ou recueil de memoires concernant la chimie et les arts qui en dependent, et specialement la pharmacie. Paris. 1789 — 1815. 96 Bände.

Ann. Chim. Phys. bed.: Annales de chimie et physique. Par M. M. *Gay-Lussac et Arago.* Paris. 1816 — 1827. 34 Bände. Wird fortgesetzt.

J. Polyt. bed.: Journal de l'école polytechnique. Paris. 1797. 22 Hefte.

Ann. du Mus. bed.: Annales du Museum d'histoire naturelle. Paris. 1802 — 1813. 20 Bände.

Mém. du Mus. bed.: Mémoires du Museum d'histoire naturelle. Paris. 1815 — 26. 13 Bände. Wird fortgesetzt.

Bibl. brit. bed.: Bibliotheque britannique. Sciences et Arts. Genève 1796 — 1815. 60 Bände.

Bibl. univ. bed.: Bibliotheque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 — 1826. 33 Bände. Wird fortgesetzt.

Bull. philom. bed.: Bulletin (und Nouveau Bulletin) des Sciences par la société philomatique de Paris. Wird fortgesetzt.

J. Mines bed.: Journal des Mines. Paris. 1794 bis 1815. 38 Bände.

Ann. Mines bed.: Annales des mines. Paris. 1816 — 26. 13 Bände. Wird fortgesetzt.

J. Pharm. bed.: Journal de Pharmacie. 1815—1827. 13 Bände. Wird fortgesetzt.

J. Chim. med. bed.: Journal de chimie medicale, de pharmacie et de toxicologie. Paris. 1825 — 26. 2 Bände. Wird fortgesetzt.

Ann. Sc. nat. bed.: Annales des Sciences naturelles par *Audouin, Brongniart et Dumas.* 1824—1827. 10 Bände. Wird fortgesetzt.

Phil. Trans. bed.: Philosophical Transactions (of the royal Society of London). London. 1665 — 1826. Wird fortgesetzt.

Thoms. Ann. bed.: Annals of philosophy by Thomas Thomson. London. 1813 — 1820. 16 Bände.

Phill. Ann. bed.: Annals of Philosophy; new series by *Rich. Phillips.* London. 1821 — 1826. 12 Bände.

Phil. Mag. bed.: Philosophical Magazine and Journal; by *Tilloch* (and *Taylor*). London. 1798 — 1826. 68 Bände. Von 1827 an mit dem vorhergehenden Journal vereinigt. Wird fortgesetzt.

Qu. J. of Sc. bed.: The quarterly Journal of Science, Literature and the Arts. London. 1816—1827. 22 Bände. Wird fortgesetzt.

Edinb. J. of Sc. bed.: The Edinburgh Journal of Science; by *David Brewster.* Edinburgh and London. 1824 — 1826. 5 Bände. Wird fortgesetzt.

Edinb. Phil. J. bed.: The Edinburgh philosophical Journal; by *Robert Jameson.* (bis zu 1824 auch: by *David Brewster*). Edinburgh. 1814? — 1826. 14 Bände.

N. Edinb. phil. J. bed.: The Edinburgh New philosophical Journal by *Robert Jameson.* Edinburgh. 1826. Wird fortgesetzt.

Sill. am. J. bed. The American Journal of Science and Arts; by *Silliman.* Newhawen. 1819 — 1827. 10 Bände. Wird fortgesetzt.

Brugn. Giorn. bed.: Giornale di fisica, chimica e storia naturale di *Luigi* (später di *Gaspari*) *Brugnatelli.* Pavia. 1808 — 1826. 19 Bände. Wird fortgesetzt.

Bibl. ital. bed.: Bibliotheca italiana. Milano. 1816 — 1826. 44 Bände. Wird fortgesetzt.

Bergman Opusc. bed.: — *Torberni Bergman* Opuscula physica et chemica. Holm., Ups. et Aboae. 1779 — 1790. 6 Bände.

Scheele Opusc. bed.: — *Car. Guil. Scheele* Opuscula chemica et physica. Lips. 1788 — 1789. 2 Bände.

Klaproth Beitr. bed.: — Beiträge zur chemischen Kenntnifs der Mineralkörper von *M. H. Klaproth.* Berl. u. Stett. 1795 — 1815. 6 Bände.
Dalton System bed.: — Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft von *John Dalton;* übers. von *Fr. Wolff.* Berlin. 1812. 2 Bände.
Davy Elem. bed.: Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft von *Humphry Davy;* übers. von *Fr. Wolff.* Berlin. 1814. 1 Band.
Gay-Lussac u. Thénard Recherch. bed.: Recherches physico-chimiques par *Gay-Lussac et Thénard.* Paris. 1811. 2 Bände.
M.G. bed.: Mischungsgewicht.

Alle Temperaturangaben sind nach dem *Celsius*'schen Thermometer.

Schriftsteller, deren Namen durch u. (nicht durch und) verbunden sind, haben ihre Untersuchungen gemeinschaftlich angestellt.

Zur Erläuterung der im Werke vorkommenden kleinen Tabellen diene die Tabelle über die Zusammensetzung des Stickoxyduls *S.* 425 als Beispiel:

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*e*	*f*	*g*	*h*
	M.G.			Davy	Deimann		Maafs	spec. G.
Stickstoff	1	14	63,6	63,3	62,5	Stickgas	1,0	0,9706
Sauerstoff	1	8	36,4	36,7	37,5	Sauerstoffgas	0,5	0,5546
Stickoxydul	1	22	100,0	100,0	100,0	Stickoxydulgas	1,0	1,5252

a. Die Bestandtheile des Stickoxyduls sind Stickstoff und Sauerstoff.

b. Es ist am Wahrscheinlichsten, anzunehmen, dafs im Stickoxydul 1 Mischungsgewicht oder Atom Sauerstoff mit 1 M.G. Stickstoff vereinigt ist, um 1 M.G. Stickoxydul zu erzeugen.

c. Alsdann läfst sich nach den bis jetzt bekannten Versuchen über die Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich Stickstoff und Sauerstoff untereinander und mit anderen Stoffen vereinigen, das chemische Gewicht des Stickstoffs auf 14 festsetzen, wenn das chemische Gewicht des Sauerstoffs zu 8 und das des Wasserstoffs zu 1 angenommen ist. Vgl. *S.* 31 bis 38. — Da ferner das M.G. eines zusammengesetzten Körpers erhalten wird durch Addition der M.Gewichte seiner Bestandtheile, so ist das M.G. des Stickoxyduls auf 22 zu setzen.

d. Wenn 22 Stickoxydul enthalten 14 Stickstoff und 8 Sauerstoff, so enthalten 100 Stickoxydul 63,6 Stickstoff und 36,4 Sauerstoff.

e, e. Die hier angeführten Analysen verschiedener Chemiker, auf 100 berechnet, dienen einerseits, um die Richtigkeit der unter gewissen stöchiometrischen Voraussetzungen durch Rechnung gefundenen Zusammensetzung in *d* zu bestätigen, theils erhalten sie umgekehrt von diesem berechneten Erfunde ihre Bestätigung, und die Angabe von *Davy* erscheint in diesem Falle richtiger, als die von *Deimann.*

f. Bei elastisch-flüssigen Substanzen zeigt sich auch eine grofse Einfachheit und Gesetzmäfsigkeit, wenn man ihre Verbindungen nach ihrem Umfangsverhältnisse betrachtet, vgl. *S.* 38 bis 40.

g. Und zwar verbindet sich hier genau 1 Maafs Stickgas mit ½ Maafs Sauerstoffgas zu 1 Maafs Stickoxydulgas, also Umfangsverminderung um ⅓ des Ganzen.

h. Kennt man das specifische Gewicht des Sauerstoffgases und Stickgases, so läfst sich hieraus das spec. Gewicht des Stickoxydulgases berechnen. Da man nun weifs, dafs, wenn ein gegebenes Maafs atmosphärische Luft 1,0000 Gran wiegt, ein gleiches Maafs Stickgas 0,9706 Gran, und ein gleiches Maafs Sauerstoffgas 1,1092 Gran wiegt,

und daſs in 1 Maaſs Stickoxydulgas 1 Maaſs Stickgas und $^1/_2$ Maaſs Sauerstoffgas enthalten ist, so wird ein solches Maaſs Stickoxydulgas $0{,}9706 + \frac{1{,}1092}{2}$ Gran wiegen, oder sein spec. Gewicht wird 1,5252 betragen, das spec. Gewicht der Luft = 1,0000 gesetzt.

Zur Vergleichung der Maaſse und Gewichte diene folgende Zusammenstellung:

Nach dem neufranzösischen Maaſs- und Gewicht-System ist 1 *Meter* der zehnmillionste Theil des Abstandes des Nordpols vom Aequator, oder eines halben Meridians. Es wird in zehntel, hunderttel und tausendtel Meter, oder in *Deci-*, *Centi-* und *Millimeter* abgetheilt. Der Meter im Würfel ist ein *Stère* oder 1000 Liter; der Decimeter im Würfel ist ein *Liter;* ein Würfel von Wasser von 1 Centimeter Seite wiegt bei 0° (oder nach den späteren Bestimmungen bei + 4°, weil hier das Wasser am dichtesten ist) 1 *Gramm.*

10000 Gramm = 1 *Myriagramm;* 1000 Gramm = 1 *Kilogramm;* 100 Gramm = 1 *Hektogramm;* 10 Gramm = 1 *Dekagramm;* 0,1 Gramm = 1 *Decigramm;* 0,01 Gramm = 1 *Centigramm;* 0,001 Gramm = 1 *Milligramm.* 1 Liter kaltes Wasser wiegt demnach 1 Kilogramm und 1 Stère 1000 Kilogramm.

1 Meter ist = 0,513074 franz. Toisen, = 3 franz. Fuſs und 11,1 Linien, = 36,941328 franz. Zoll, = 39,37079 engl. Zoll.

1 Gramm ist = 18,82715 franz. Grän poids de marc (72 Grän machen 1 Drachme); = 16,091022755 Gran Nürnb. Gew.; = 281,01569 Richtpfennigtheilchen Köllnisch Markgewicht (65536 Richtpfennigtheilchen machen 8 Unzen oder 1 Mark); = 0,56475 Dram engl. Avoir du poids (16 Dram's machen 1 Unze, 16 Unzen 1 Pfund); = 15,44242 Grän engl. troy imperial (480 Grän machen 1 Unze, 12 Unzen 1 Pfund); = 0,23505 Solotnik, russisches Gewicht (3 Solotnik machen 1 Loth, 32 Loth 1 Pfund).

Inhalt des ersten Bandes.

		Seite	
Einleitung		1	bis 9
Cohäsion		9	» 18
Adhäsion		19	» 22
Erster Theil. Allgemeine Chemie	. .	23	» 66
Zweiter Theil. Specielle Chemie	. .	67	
Erster Abschnitt. Chemie der unwägbaren Stoffe		67	» 191
Kapitel 1. *Licht*		68	» 104
» 2. *Wärme*		104	» 156
» 3. *Elektricität*	. . .	156	» 191
Zweiter Abschnitt. Chemie der wägbaren Stoffe		191	
Erste Abtheilung. Chemie der unorganischen Verbindungen		196	» 1454
Erste Unterabtheilung. Nichtmetallische einfache Stoffe		196	» 512
Kapitel 1. *Sauerstoff*	. . .	199	» 215
» 2. *Wasserstoff*	. . .	215	» 244
» 3. *Kohlenstoff*	. . .	245	» 260
» 4. *Boron*		261	» 267
» 5. *Phosphor*	. . .	267	» 289
» 6. *Schwefel*	. . .	289	» 338
» 7. *Selen*		338	» 348
» 8. *Iod*		348	» 369
» 9. *Chlor*		369	» 409
» 10. *Fluor*		409	» 418
» 11. *Stickstoff*	. . .	418	» 512
Zweite Unterabtheilung. Metalle	. .	513	» 1454
Kapitel 1. *Kalium*	. . .	517	» 572
» 2. *Natrium*	. . .	572	» 597
» 3. *Lithium*	. . .	597	» 606
» 4. *Baryum*	. . .	606	» 629
» 5. *Strontium*	. . .	629	» 639
» 6. *Calcium*	. . .	639	» 661
» 7. *Magnium*	. . .	661	» 680

			Seite		
Kapitel 8.	Cerium	. . .	681	bis	690
»	9. Yttrium	. . .	690	»	696
»	10. Glycium	. . .	696	»	702
»	11. Alumium	. . .	702	»	719
»	12. Zirconium	. . .	719	»	731
»	13. Silicium	. . .	731	»	761
»	14. Titan	. . .	762	»	777
»	15. Tantal	. . .	778	»	789
»	16. Scheel	. . .	789	»	804
»	17. Molybdän	. . .	804	»	839
»	18. Chrom	. . .	840	»	865
»	19. Uran		865	»	881
»	20. Mangan	. . .	881	»	911
»	21. Arsenik	. . .	911	»	961
»	22. Antimon	. . .	961	»	997
»	23. Tellur		997	»	1004
»	24. Wismuth	. . .	1005	»	1014
»	25. Zink		1014	»	1035
»	26. Kadmium	. . .	1035	»	1043
»	27. Zinn		1043	»	1069
»	28. Blei		1070	»	1106
»	29. Eisen		1106	»	1192
»	30. Kobalt	. . .	1193	»	1212
»	31. Nickel		1213	»	1238
»	32. Kupfer	. . .	1238	»	1281
»	33. Quecksilber	. . .	1281	»	1333
»	34. Silber		1334	»	1374
»	35. Gold		1374	»	1398
»	36. Platin		1399	»	1429
»	37. Palladium	. . .	1430	»	1437
»	38. Rhodium	. . .	1437	»	1445
»	39. Iridium	. . .	1445	»	1450
»	40. Osmium	. . .	1450	»	1454

HANDBUCH

DER

THEORETISCHEN CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN

ERSTEN BANDES ERSTE ABTHEILUNG

WELCHE

DIE LEHRE VON DER COHÄSION UND ADHÄSION, VON DER AFFINITÄT IM ALLGEMEINEN, VON DEN UNWÄGBAREN STOFFEN UND VON DEN UNORGANISCHEN VERBINDUNGEN DER WÄGBAREN NICHT METALLISCHEN STOFFE ENTHÄLT.

Bayerische Staatsbibliothek MÜNCHEN

Einleitung.

Die Chemie ist ein Theil der Naturwissenschaft.

Die Naturwissenschaft beschäftigt sich mit sämmtlichen den Sinnen sich darbietenden Gegenständen, ihren Eigenschaften und Veränderungen, sofern diese nicht durch die menschliche Seele hervorgebracht werden.

Einige Zweige der Naturwissenschaft betrachten die einzelnen Körperclassen in ihrer Ruhe, ihrer Lage, Gröfse, Form, Structur und ihren übrigen physikalischen Eigenschaften nach; z. B. Astrognosie, Geognosie, Mineralogie, Botanik, Zoologie, Pflanzen- und Thier-Anatomie. — Andere Zweige betrachten die Veränderungen, welche einzelne Körperclassen erleiden, diese Veränderungen seyen hervorgebracht, durch welche Ursache sie wollen; z. B. Astronomie, Geologie, Pflanzen- und Thier-Physiologie, Nosologie, Therapie. — Die Physik und Chemie endlich betrachten diese Veränderungen der Körper nicht nach den verschiedenen Classen, denen diese angehören, sondern nach ihren verschiedenen Ursachen. Sämmtliche Veränderungen der Körperwelt lassen sich auf folgende Ursachen, *Kräfte*, zurückführen.

I. *Abstofsungskraft*, *Repulsion*, die sich theils als Undurchdringlichkeit, theils als Ausdehnungskraft der Materie äufsert.

II. *Anziehungskraft*, *Attraction*. Diese ist:

1. *Mechanische Anziehungskraft*, und zwar:

a. *Schwerkraft*, oder Anziehung in die Ferne und zwischen gröfsern Massen;

b. *Cohäsion*, oder Anziehung zwischen homogenen Körpern und nur in unmeſsbar kleinen Entfernungen;

c. *Adhäsion*, oder Anziehung zwischen heterogenen Körpern, und nur in unmeſsbar kleinen Entfernungen, deren Erfolg Bildung eines ungleichartigen Ganzen ist.

2. *Chemische Anziehungskraft*, *Affinität*, oder Anziehung zwischen heterogenen Körpern, und nur in unmeſsbar kleinen Entfernungen, deren Erfolg Bildung eines gleichartigen Ganzen ist.

III. *Lebenskraft*, oder diejenige Kraft, welche die vorzüglichsten Veränderungen in den lebenden organischen Körpern hervorbringt.

Der Gegenstand der Chemie sind bloſs diejenigen Veränderungen der Körper, welche durch die Affinität bewirkt werden. Da diese Veränderungen bestehen: 1. in Verbindungen ungleichartiger Materien zu einem gleichartigen Ganzen, und 2. in zuweilen damit verbundenen Abscheidungen ungleichartiger Stoffe aus gleichartigen Ganzen, so läſst sich die Chemie definiren als die Lehre von den Verbindungen ungleichartiger Körper zu gleichartigen Ganzen, und von den Abscheidungen ungleichartiger Stoffe aus gleichartigen Ganzen.

Dieser angegebene Umfang der Chemie wird noch durch Folgendes erweitert.

1. Durch eine kurze Betrachtung der Cohäsion und der Adhäsion.

2. Durch die Aufzählung sämmtlicher physischer Eigenschaften der einfachen Stoffe und ihrer durch Affinität bewirkten Verbindungen, vorzüglich derjenigen, die nicht der Mineralogie angehören.

Verringert wird ihr Umfang dadurch, daſs die Verhältnisse der unwägbaren Stoffe weniger ausführlich abgehandelt werden, da sie einen vorzüglichen Gegenstand der Physik ausmachen.

Die Chemie, als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfaſst,

und die die chemischen Besonderheiten der verschiedenen Stoffe ohne Berücksichtigung einer aufserhalb der Wissenschaft selbst liegenden Anwendung angiebt, führt den Namen der *reinen, theoretischen, philosophischen Chemie.* Insofern einzelne Theile derselben dienen, andere Wissenschaften aufzuhellen, so erhalten diese einzelnen Theile den Namen der *physischen, mineralogischen, physiologischen, medicinischen, ökonomischen Chemie* u. s. w.

Die Chemie ist nicht blofs eine *Wissenschaft*, sondern auch eine *Kunst.* Denn sie hat nicht blofs zu lehren, welche Verbindungen heterogener Körper zu homogenen Ganzen und welche Trennungen letzterer möglich sind, sondern auch, welche Regeln man zu befolgen, welche mechanische Mittel man anzuwenden habe, um diese chemischen Verbindungen und Trennungen hervorzubringen. Dieses ist die *praktische Chemie.* Ist der Zweck derselben die Vereinigung mehrerer Körper zu einem gemeinschaftlichen Ganzen, so entspringt die *synthetische;* ist er die Erforschung der Bestandtheile zusammengesetzter Körper ihrer Natur und Menge nach, so entspringt die *analytische Chemie*, von welcher die *Probierkunst* oder *Docimasie*, welche es mit der Erforschung der geschätzteren Metalle in ihren verschiedenen Verbindungen zu thun hat, einen Theil ausmacht. Unter *angewandter Chemie* versteht man die Anleitung zur Darstellung aller der Gegenstände, deren wir im gemeinen Leben bedürfen, sofern dieselbe auf chemischen Grundsätzen beruht. Sind diese Gegenstände Arzneikörper, so ist dieses die *pharmaceutische;* betreffen sie die Künste und Gewerbe, die *technische Chemie.* Letztere zerfällt wieder nach den verschiedenen Stoffen, die sie bearbeitet, vorzüglich in folgende Zweige: *Metallurgie*, Ausscheidung der Metalle; *Lithurgie* oder *Steinchemie; Hyalurgie* oder *Glaschemie; Phlogurgie*, Chemie der brennbaren Körper; *Halurgie* oder Chemie der Salze, Säuren und Alkalien; *Chromurgie* oder *Farbenchemie; Zymotechnie* oder *Gährungschemie* u. s. w.

Geschichtlicher Ueberblick.

Keine Wissenschaft machte in den frühern Zeiten so langsame, und in den neuesten so rasche Fortschritte, wie die Chemie. Bis zum Ende des 17ten Jahrhunderts kannte man nur einzelne chemische Thatsachen, wie sie zur Anstellung metallurgischer und anderer technisch chemischer Arbeiten, oder zur Darstellung der Arzneimittel nöthig waren, oder wie sie zufällig bei dem fruchtlosen Suchen der Alchemisten nach dem Stein der Weisen, nach Metallverwandlung u s w. entdeckt wurden. Die Aneinanderreihung dieser Thatsachen zu einem systematischen Ganzen gelang zuerst Becher und Stahl am Ende des siebenzehnten, und vollständiger Lavoisier am Ende des achtzehnten Jahrhunderts.

Unter den ältern Völkern scheinen die Aegyptier die meisten chemischen Kenntnisse besessen zu haben. Sie bereiteten Salmiak, Natron, Kochsalz, Alaun, Glas, Schmelz, Ziegel, bemalte Töpferwaare, verschiedene Metalle und Metallgemische, Seife, Bier, Essig, verschiedene Arzneimittel, verschiedene Farben, kannten das Verfahren, Seide durch Beizmittel dauerhaft zu färben und Leichname vor Verwesung zu bewahren. Die Kenntnisse der Aegyptier verbreiteten sich über andere Völkerschaften, besonders über die Juden und Griechen. Die Chineser, welche schon seit sehr langer Zeit die Bereitung des Schwefels, Salpeters, Schiefspulvers, Boraxes, Alauns, Porcellans, Grünspans, Papiers, so wie die Färberei und die Darstellung verschiedener Metallgemische kennen, dieser Kenntnisse wegen als Abkömmlinge der Aegyptier zu betrachten, scheint jedoch allzugewagt.

Die Griechen suchten die Geheimnisse der Natur weniger durch genaue Beobachtungen, als durch Speculationen aufzuhellen. Uebrigens zeugt die Aufstellung der 4 Elemente (Feuer, Luft, Wasser, Erde) durch Anaximander und andere griechische Philosophen von einer richtigen Auffassung der 4 Hauptzustände, in welchen sich die Materien darbieten. Weniger der Natur entsprechend ist die von Aristoteles und Andern angenommene Meinung, als sey die Materie identisch, und stelle sich nur wegen der verschiedenen Form ihrer kleinsten Theile verschieden dar.

Die Römer schöpften ihre chemischen Kenntnisse, so wie die übrigen, von den Griechen, ohne sie im Geringsten zu erweitern.

Mit der Völkerwanderung und dem Umsturze des Römischen Reichs trat Unterbrechung alles wissenschaftlichen Treibens in Europa ein.

Dagegen erhielten die Wissenschaften, und vorzüglich die Chemie, vom siebenten bis zum elften Jahrhundert bei den Arabern,

welche sich über Nordafrika und Spanien verbreitet hatten, Schutz und Pflege. Ihre chemischen Untersuchungen waren vorzüglich auf die Bereitung von Arzneien und auf Umwandlung unedler Metalle in edle gerichtet. Sie suchten Substanzen, wie den Stein der Weisen, darzustellen, welcher dem unedlen Metalle seine Unvollkommenheiten, Krankheiten benehme, und es dadurch in ein edles verwandle; sie glaubten, dafs eine solche Substanz auch kranke Menschen gesund oder gar unsterblich machen müsse. Sie legten also den Grund zur *Alchemie.* Geber, einer ihrer ersten Chemiker, kannte im achten Jahrhundert schon die Schwefelmilch, die Salpetersäure, das Königswasser, die Goldauflösung, den Silbersalpeter, den Quecksilbersublimat, das rothe Quecksilberoxyd, das Frischen der Glätte u. s. w. Albukasis beschrieb am Ende des 12ten Jahrhunderts unsere heutige Branntweinblase, so wie die Destillation des Essigs und des Weins. Die noch gebräuchlichen Wörter: *Alkali, Alkohol, Aludel* u s. w. stammen von den Arabern her.

Die Kreuzzüge dienten, die chemischen Kenntnisse und Ansichten der Araber nach Europa überzuführen, wo, bei der mystischen Richtung jenes Zeitalters, besonders die Lehre von der Metallverwandlung ungemeinen Eingang fand, und theils Alchemisten erweckte, welche eben so mühselige als fruchtlose Versuche anstellten, aus unedlen Metallen Gold zu erhalten, theils Betrüger, welche von der Leichtgläubigkeit Anderer Nutzen zogen. Dieses alchemistische Treiben dauerte in Europa vom 13ten bis zum 17ten Jahrhundert, und wenn es gleich seinen vorgesetzten Zweck nicht erreichen konnte, so diente es doch zur Auffindung einer Menge neuer Thatsachen, welche ohne diesen Durst nach Gold vielleicht noch länger verborgen geblieben wären. Zu den berühmteren Alchemisten gehören: Arnold de Villa nova im 13ten, Raimund Lullius im 14ten, Basilius Valentinus (der Entdecker vieler Antimonverbindungen, so wie des Ammoniaks) im 15ten, Paracelsus (der erste öffentliche Lehrer der Chemie, welcher viele chemisch erzeugte starkwirkende Arzneien, besonders Quecksilberpräparate einführte) im 16ten, van Helmont (welcher jedoch schon geistreiche Ansichten darlegte, und zuerst verschiedene luftartige Substanzen, unter dem Namen *Gas* von der eigentlichen Luft unterschied) und Libavius im 17ten Jahrhundert.

Dieser vorherrschenden alchemistischen Richtung ungeachtet standen in dieser Zeit mehrere Männer auf, welche theils auf wissenschaftliche Forschung drangen, wie Roger Bacon und Albertus Magnus im dreizehnten Jahrhundert, theils die Täuschungen und Betrügereien der Alchemisten aufdeckten, wie Kircher, Conring, Guibert, Gassendi und Keppler, theils wissenschaftliche Werke lieferten, wie Georg Agricola (*de re metallica 1546*), Lazarus Erker (*Aula subterranea 1574*) und mehrere Andere.

Gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts erhielt die Chemie durch NEWTON's Untersuchungen über Anziehung und Licht, durch TORRICELLI's, GUERIKE's und BOYLE's Versuche mit dem luftleeren Raume eine vorher nicht geahnte Erweiterung. Um dieselbe Zeit wurden durch GLAUBER verschiedene Salze, durch BRANDT und KUNKEL der Phosphor, durch letzteren die Salpeternaphtha und verschiedene Glasflüsse, durch NIC. LEMERY die künstlichen Vulkane, durch HOMBERG die Boraxsäure und der Alaunpyrophor entdeckt.

GEORG ERNST STAHL wurde ganz im Anfang des achtzehnten Jahrhunderts dadurch, dafs er die schon von ALBERTUS MAGNUS und von BECHER ausgesprochene Ansicht über das Wesen des wichtigsten chemischen Processes, nämlich der Verbrennung, auf sämmtliche von ihm und Andern entdeckte chemische Thatsachen anwandte, und sie so in ein zusammenhängendes Ganzes vereinigte, der Gründer des ersten Systems der Chemie, welches den Namen des *phlogistischen* erhielt, sofern STAHL in jedem brennbaren Körper ein und dasselbe Princip der Brennbarkeit, das *Phlogiston* annahm, dessen Entweichen aus einem erhitzten brennbaren Körper die Erscheinungen der Verbrennung bewirke, und welches, zu einem verbrannten Körper gefügt, denselben wieder brennbar mache. Von dieser Zeit an erhielt die Chemie eine wissenschaftlichere Bearbeitung, und die Entdeckungen häuften sich immer mehr, bis sie Ende des achtzehnten Jahrhunderts eine Reform des Systems erforderlich machten.

GEOFFROY d. Ä. lieferte 1718 die erste Verwandtschaftstafel. BOERHAVE lieferte 1732 ein chemisches Werk, welches viele eigene Versuche über Licht, Wärme u. s. w. enthält. — HALES stellte 1724 viele Versuche mit Luft und luftartigen Körpern an. Diese gelangen noch viel besser 1756 BLACK, welcher zeigte, dafs die aus gährenden Flüssigkeiten, und durch Säuren aus Kreide entwickelte Luftart von der atmosphärischen Luft verschieden sey, und hierdurch auf die genauere Unterscheidung der luftartigen Stoffe aufmerksam machte. — MARGGRAF stellte zuerst 1754 — 1759 die Bittererde und Alaunerde als eigene Erden auf, da man früher nur die Kalk- und die Kieselerde unterschied; er stellte aus einheimischen Gewächsen Zucker dar, und entdeckte im Harn die phosphorsauren Salze. — SCHEELE entdeckte von 1773 bis 1786 mit schwachen Mitteln das Chlor, die Flufs-, Blau-, Scheel-, Molybdän-, Arsenik-, Wein-, Citronen-, Aepfel-, Milch- und Gallus-Säure, den Baryt, zum Theil das Mangan, und das kurz zuvor schon von PRIESTLEY entdeckte Sauerstoffgas, zeigte die Gegenwart der Phosphorsäure in den Knochen, und stellte scharfsinnige Untersuchungen über Licht, Wärme und Verbrennung an, die ihn auf eine neue Verbrennungstheorie leiteten. BERGMAN vervoll-

kommnete die Affinitätslehre und stellte viele Versuche über Kohlensäure und andere Stoffe, so wie einige gelungnere Analysen an. Cavendish, welcher zuerst die Luftarten, statt in Blasen, über Wasser auffing, unterschied zuerst das Wasserstoffgas, entdeckte die Bildung der Kohlensäure beim Verbrennen von Kohle, die Zusammensetzung des Wassers und der Salpetersäure (1765 — 85). Priestley, welcher die Luftarten auch über Quecksilber aufzufangen anfing, entdeckte von 1770 an das Sauerstoffgas, oxydirte Stickgas, Kohlenoxydgas, Ammoniakgas, schwefligsaure Gas, salzsaure Gas und Fluorsiliciumgas, und beobachtete zuerst die Entwicklung des Sauerstoffgases aus grünen Pflanzentheilen.

Ant. Lorenz Lavoisier, dessen mit dem Jahr 1764 beginnender gelehrter Laufbahn 1794 durch Robespierre's Henkerbeil ein beklagenswerthes Ende gemacht wurde, sah nicht bloſs die durch die neueren Entdeckungen hervorgehobenen Mängel der Stahl'schen Lehre ein, sondern benutzte auch diese neueren Entdeckungen, so wie eigene, mit einer bis dahin noch nicht gekannten Genauigkeit angestellte Versuche, um eine der phlogistischen Lehre entgegengesetzte *antiphlogistische* zu gründen, wie diese in einer unvollkommenern Gestalt 1630 von Rey und 1670 von Mayow, jedoch ohne Eingang zu finden, vorgetragen war. Die schon früher gemachte Erfahrung, daſs brennbare Körper, wie Metalle, bei ihrem Verbrennen an Gewicht nicht ab-, sondern zunehmen (was man zum Theil aus einer Fixation der Feuertheilchen zu erklären suchte), stellte Lavoisier in ein klareres Licht, indem er zeigte, daſs diese Gewichtszunahme dem Gewichte des von den Körpern beim Verbrennen verschluckten Sauerstoffgases ganz gleich sey. Umgekehrt zeigte er, daſs bei der Verwandlung eines verbrannten Körpers in einen brennbaren Gewichtsabnahme statt finde, des angeblich hinzutretenden Phlogistons ungeachtet. Er verwarf die Existenz des Phlogistons, und sah die Verbrennung als eine von Feuerentwickelung begleitete Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff an, und die Verwandlung eines verbrannten Körpers in einen brennbaren erklärte er aus der Abscheidung des Sauerstoffs. Ihm verdankt man noch die Entdeckung, daſs Diamant Kohlenstoff ist, daſs Kohlensäure eine Verbindung dieses Stoffs mit Sauerstoff ist, daſs Wasser durch glühendes Eisen zersetzt wird, daſs die beim Erhitzen des Wassers in gläsernen Gefäſsen sich absetzende Erde aus dem Glase herrührt, so wie viele scharfsinnige Untersuchungen über Wärme, Respiration, Transspiration u. s. w.

Von nun an machte die Chemie doppelte Fortschritte, theils durch den Eifer der Anhänger des neuen Lehrgebäudes, theils durch den Eifer seiner Gegner, welche, indem sie es durch neue Forschungen umzustoſsen suchten, wesentlich zu seiner Befestigung und Erweiterung beitrugen. Berthollet, der Erste, welcher 1785

die neue Lehre ergriff, erwarb sich vorzügliche Verdienste um die Kenntnifs des Chlors, und um die Affinitätslehre. FOURCROY unternahm, besonders in Verbindung mit VAUQUELIN, genauere Analysen organischer Substanzen und verschiedene andere Untersuchungen. Letzterer entdeckte bei seinen mannigfaltigen analytischen Arbeiten das Chrom, die Süfserde und viele Pflanzenstoffe. KLAPROTH, welchem die Analyse der Mineralien das Meiste verdankt, entdeckte die Zirkonerde, das Titan, Uran und Tellur. RICHTER gründete in seiner Stöchiometrie die Lehre von den bestimmten und einfachen Gewichtsverhältnissen, nach welchen sich die Materien vereinigen. PROUST erforschte vorzüglich genau die chemischen Verhältnisse mehrerer Metalle, und bekämpfte mit Erfolg BERTHOLLET's Affinitätslehre. SMITHSON TENNANT war der Erste, der aus der Kohlensäure die Kohle abschied; er entdeckte das Osmium und Iridium. WOLLASTON fand im Platin das Palladium und Rhodium.

Die von GALVANI entdeckte galvanische Electricität, welche VOLTA (der Entdecker eines der vorzüglichsten Eudiometer) durch Erbauung seiner Säule verstärken lehrte, gab dem Chemiker ein neues Zerlegungsmittel an die Hand, welches nicht nur diente, LAVOISIER's Lehre von der Zusammengesetztheit des Wassers zu bestätigen, sondern auch 1807, in den Händen des geistreichen DAVY, die bis dahin unzersetzbaren Alkalien und Erden in eigenthümliche Metalle und in Sauerstoff zu zerlegen. Aufserdem förderte DAVY die Wissenschaft durch Untersuchung der galvanischen Electricität, der Flamme und der Chlorverbindungen. Gleichzeitig mit DAVY untersuchten GAY-LUSSAC und THÉNARD die Metalle der Alkalien und die Chlorverbindungen, und stellten die ersten genauen Zerlegungen nicht verdampfbarer organischer Stoffe in ihre Elemente an. Ersterer erweiterte aufserdem die Lehre von der Wärme, besonders von der Verdampfung, entdeckte die Verbindungen der elastischen Flüssigkeiten nach einfachen Maafsverhältnissen, lehrte das Cyan kennen und erforschte am genauesten nach seinen chemischen Beziehungen das von COURTOIS entdeckte Iod.

Der höchste Grad von Genauigkeit bei der Untersuchung der Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die Materien vereinigen, leitete BERZELIUS auf die Bestätigung der beinahe in Vergessenheit gerathenen RICHTER'schen Ansichten. Durch vielfältige Arbeiten fand er fast bei allen einfachen Stoffen das Gewicht auf, nach welchem sie sich mit andern vereinigen. Indem er KLAPROTH's Methoden in der Analyse der Mineralkörper noch weiter vervollkommnete, zerlegte er viele neue Fossilien, wobei er das Cerium, das Selen und zum Theil auch das Lithon als neue Stoffe auffand. Gleichzeitig mit ihm, doch weniger von Versuchen unterstützt, entwickelte auch DALTON die RICHTER'sche Lehre unter einem et-

was verschiedenen Ausdrucke, so wie geistreiche Untersuchungen über die Wärme und vorzüglich über die Dampfbildung.

Je glänzender die Fortschritte der letzten Zeit sind, um so dunkler erscheinen noch immer gerade einige der wichtigsten Puncte der Chemie, und lassen ahnen, wie viele zu lösende Räthsel der Zukunft übrig bleiben. Das Wesen der Auflösung und der Krystallisation, das Wesen der überall wirksamen unwägbaren Stoffe und so manches Andere ist noch in tiefes Dunkel gehüllt, und erst dann wird die Physiologie durch die Chemie das nöthige Licht erhalten, wenn die jetzt so unvollkommenen Analysen organischer Körper so genau angestellt werden können, wie die der Mineralkörper.

Cohäsion.

Synonyme: Cohäsionskraft, zusammenhäufende Verwandtschaft, Cohaesio, Attractio aggregationis, Cohésion.

Diejenige Anziehungskraft, welche gleichartige Stoffe bei ihrer unmittelbaren Berührung gegen einander zeigen. Der Erfolg ihrer Wirkung ist Vereinigung einzelner homogener Körper zu einem Ganzen von derselben Natur. Dieses Product heifst *Aggregat*.

Diese Verbindung kann aufgehoben werden durch einen gewissen mechanischen Druck oder Stofs, welcher hinreicht, die Cohäsion zu überwältigen.

Die Stärke der Cohäsion ist verschieden je nach der *Temperatur* und je nach der *Natur* der Stoffe.

Eine allgemeine Regel ist, dafs mit zunehmender *Temperatur* die Cohäsion desselben Körpers abnimmt. Eine erwärmte Flüssigkeit giebt kleinere Tropfen, als eine kalte; harte Körper werden in der Wärme im Allgemeinen weicher und selbst flüssig, wenn nicht besondere chemische Veränderungen beim Erwärmen eintreten.

Hinsichtlich der *Natur* der Stoffe haben wir dieselben in folgende 4 Classen abzutheilen. 1. *Unwägbare Materien*, wie Licht, Wärme, Electricität, Magnetismus. In ihnen herrscht offenbar die der Anziehungskraft entgegengesetzte Expansivkraft am meisten vor, und keine Erscheinung macht es uns wahrscheinlich, dafs eine wechselseitige Anziehung zwischen ihren einzelnen Theilen oder Cohäsion statt finde. 2. *Wägbare elastische Flüssigkeiten*, nämlich Luftarten und Dämpfe. In ihnen ist die wägbare Materie durch die Verbindung mit Wärme in einen so elastischen Zustand ver-

setzt, dafs vor der Hand alle in ihnen bemerkbaren Eigenschaften ohne die Annahme einer in ihnen wirkenden Cohäsion erklärt werden können, wenn nicht etwa FARADAY's Versuche (*Ann. Chim. Phys. 5, 298*) über das verschieden schnelle Hindurchströmen verschiedener elastischer Flüssigkeiten durch enge Röhren aus einer verschiedenen Cohäsion derselben zu erklären sind. 3. *Tropfbare Flüssigkeiten.* Sie sind als Verbindungen wägbarer Materien mit kleineren Mengen von Wärme zu betrachten, durch welche zwar kein auffallendes Ausdehnungsbestreben hervorgebracht, aber die den festen Körpern eigene Cohäsion bedeutend vermindert ist. 4. *Feste Körper.* Bei ihnen zeigt sich die Cohäsion im höchsten Maafse.

Cohäsion der tropfbaren Flüssigkeiten.

Diese zeigt sich durch die Tendenz zur Kugelform, indem das Streben aller einzelnen Theilchen einer liquiden Masse, sich wechselseitig so viel als möglich zu nähern, die Kugelform zum Resultate haben mufs. Da jedoch auf die liquide Masse noch andere Kräfte, wie Schwere und Adhäsion einwirken, so kann die Kugelform nie vollkommen seyn. — Quecksilber auf Glas, Wasser auf Glas, welches mit Fett bestrichen und mit Hexenmehl bestreut ist.

Auch zeigt sich die Cohäsion der tropfbaren Flüssigkeiten dadurch, dafs sie in gewissem Maafse der Schwerkraft widerstehen, wenn sie, um ihr zu gehorchen, sich in kleine Theile zertrennen müssen, sobald nicht zugleich eine der Cohäsion entgegenwirkende Adhäsion mit im Spiele ist. So läuft Quecksilber nicht durch Flor und Wasser nicht durch ein mit Fett und Hexenmehl überzogenes blechernes Sieb.

Die verschiedenen tropfbaren Flüssigkeiten zeigen eine verschieden grofse Cohäsion; sie steht ziemlich genau in geradem Verhältnifs mit ihrer Dichte.

Cohäsion der festen Körper.

Sie äufsert sich besonders auf dreierlei Weise.

1. In einem einzelnen Stück eines festen Körpers.

Die Cohäsion äufsert sich hier durch den Widerstand, den sie jeder trennenden mechanischen Gewalt bis auf einen gewissen Grad leistet. Daher giebt die Gewalt, welche gerade nöthig ist, die Cohäsion eines Körpers aufzuheben, ein Maafs für dieselbe ab. (Ueber den Zusammenhalt der Metalle s. MORVEAU in *Ann. Chim. 71, 194*).

2. Wenn abgesonderte Massen von gleicher Natur mit einander in genaue Berührung kommen.

Sind die Oberflächen ungleich, so sind die Berührungspuncte unmefsbar klein, und so ist auch die nur an ihnen sich zeigende Cohäsion unbemerklich. Berührten sich aber beide in grofsen glatten Flächen, z. B. 2 gutgeschliffene Glasplatten oder Metallplatten, so sind die Berührungspuncte sehr vervielfältigt, und die Cohäsion ist deutlich wahrzunehmen. Berührten sich beide Flächen in allen Puncten, so würden sie wohl in dieser Richtung einen so grofsen Zusammenhalt haben, wie in jeder andern.

3. Wenn die Körper aus einem flüssigen Zustande allmählig in den festen übergehen.

In diesem Falle vereinigen sich gewöhnlich die einzelnen Theile nach bestimmten Gesetzen zu geometrisch gebildeten Körpern, die sich durch glatte Flächen, durch bestimmte, bei derselben Materie und Form unveränderliche Winkel der Ecken und Kanten, und meistens durch leichtere Spaltbarkeit nach bestimmten Richtungen auszeichnen, und die so durchsichtig sind, als es die Natur der Materie, aus der sie bestehen, nur immer zuläfst.

Diese Aggregate heifsen *Krystalle*, *krystallisirte Körper*, zum Gegensatz der *unkrystallisirten*, *rohen Körper*, *corpora amorpha*, und der Act dieser Aggregation heifst *Krystallisation*.

Die meisten Stoffe sind fähig, bei Erfüllung der erforderlichen Bedingungen zu krystallisiren, und sie lassen sich so oft von Neuem krystallisiren, als man immer will; andere sind unkrystallisirbar (Gummi, Harze).

Um die Krystallisation eines Stoffes zu bewirken, mufs er zuerst in den tropfbar- oder elastisch-flüssigen Zustand versetzt werden. Dies geschicht entweder durch erhöhte Temperatur, wodurch der Körper geschmolzen (Schwefel, Wismuth) oder verdampft (Salmiak) wird, oder dadurch, dafs man den Stoff mit einem andern wägbaren in eine chemische Verbindung treten läfst, welche bei der gewöhnlichen oder bei einer etwas höhern Temperatur tropfbar- oder elastisch-flüssig ist. (Salze in Wasser, Campher in Weingeist gelöst). — Es müssen alsdann diejenigen Ursachen wieder hinweggeräumt werden, welche dem Körper die Flüssigkeit ertheilt haben. Dies geschieht durch Erkältung oder durch Entziehung desjenigen wägbaren Stoffs, mit welchem der zu krystallisirende Körper eine flüssige Verbindung eingegangen hatte.

Die Krystalle erzeugen sich zuerst theils an der Oberfläche der Flüssigkeit, theils an den Wandungen der Gefäfse (Salze, aus der Auflösung in Wasser krystallisirend, setzen sich schwieriger an gläserne, als an porcellanene, gar nicht an mit Fett überzogene Wandungen an) und an fremden in der Flüssigkeit enthaltenen Körpern; eine gröfstentheils aus der von aufsen erfolgenden Erkältung, und aus der Adhäsion der Krystalle gegen Luft und feste Körper

zu erklärende Erscheinung. Die Nähe zweier magnetischer Pole soll das Krystallisiren an bestimmten Orten veranlassen (Lüdicke in *Gilb.* 68, 76.).

Die Krystalle zeigen, so weit man dies bemerken kann, bei ihrem ersten Entstehen dieselbe äußere Gestalt, wie später. Sie bilden sich um so größer und regelmäßiger aus, je langsamer die flüssigmachende Ursache hinweggenommen wird, und je ruhiger der Krystallisationsact vor sich gehen kann (Kandiszucker), während bei rascher Entfernung des flüssigmachenden Princips und bei Erschütterung kleine verworrene Krystalle entstehen (weißer Zucker). Um große regelmäßige Krystalle zu erhalten, muß man nach Leblanc (*Journ. Phys.* 55, 300) die heiße Auflösung eines Salzes in die Kälte stellen, von den gebildeten Krystallen die regelmäßigsten aussuchen, und diese einzeln in eine nur schwach übersättigte Auflösung desselben Salzes bringen, mit der Vorsicht, die Krystalle täglich zu wenden, und sie von Zeit zu Zeit wieder in eine gesättigtere Auflösung zu bringen. Auch kann man sie immer in derselben Auflösung, unter öfterem Wenden, lassen, wenn man in ihren oberen Theil ein Stück des Salzes in einem Florbeutel oder Trichter aufhängt; dieses wird sich allmälig lösen, und die Krystalle auf dem Boden vergrößern.

Die Krystallisation, besonders die rasch erfolgende, ist häufig mit einer deutlichen Wärmeentwickelung verknüpft, selten auch mit Lichtentwickelung.

Krystallisirt der Körper aus einer tropfbaren Flüssigkeit, wie Wasser, heraus, so sieht man, wie von den sich auf dem Boden des Gefäßes bildenden Krystallen Ströme von specifisch leichter gewordener Flüssigkeit, welche einen Theil des krystallisirbaren Körpers abgesetzt hat, in die Höhe steigen, um der noch beladenern Flüssigkeit Platz zu machen.

Ist aus der Auflösung einer festen Materie in einer flüssigen die erstere so weit heraus krystallisirt, als es die Umstände zuließen, so führt die übrigbleibende, meist noch etwas krystallisirbare Materie aufgelöst haltende Flüssigkeit den Namen der Mutterlauge. Von dieser Mutterlauge werden öfters, besonders bei rascherer Krystallisation, kleine, der Menge nach bei einerlei Materie sehr veränderliche, oft ganz fehlende Antheile als, vom Krystallisationswasser wohl zu unterscheidendes, Zerknisterungswasser in die Blättchen des krystallisirenden Körpers eingeschlossen (Kochsalz, Kalkspath), welche beim Erhitzen der Krystalle durch Bildung von Wasserdampf das Zerknistern oder Decrepitiren der Krystalle veranlassen *).

*) Besondere Anomalien bei der Krystallisation zeigen das Glaubersalz und einige andere Substanzen. Eine aus gleichviel Wasser und krystallisirtem Glaubersalz bereitete heiße Auflösung krystallisirt nicht beim langsamen, oder beim durch Eintauchen in kaltes Wasser bewirkten raschen Erkalten in einer ausgekochten Barometer-

So mannigfach die Formen der Krystalle sind, so lassen sie sich doch je nach dem Verhältnisse ihrer Theile untereinander auf

röhre, nicht in einem luftleeren wohl verschlossenen Gefäfse, nicht in einem offenen Gefäfse mit einer Lage Terpenthinöl überschüttet, nicht in einem lufthaltenden wohl verschlossenen, oder auch nur mit einem losen Deckel versehenen Gefäfse, nicht in einem offenen Gefäfse unter einer lufthaltigen mit Wasser gesperrten Glocke, nicht in ruhig stehenden offenen Flaschen, und nicht in einem Gläschen, welches sich in einer verstopften Flasche befindet, welche Luft, und um sie auszutrocknen, etwas Pottasche enthält, wo Glaubersalz auswittert und nicht einmal beim Herabspülen Krystallisation veranlafst Die Krystallisation einer also erkalteten Auflösung wird oft augenblicklich, oft nach kurzer Zeit bewirkt: 1) Durch Bewegung, wenn nämlich die Auflösung in einem offnen Gefäfse erkaltet war. 2) Durch Zutritt der freien Luft, mittelst Oeffnens der Gefäfse, wo die Krystallisation um so schneller eintritt, je weiter die Oeffnung, und wobei immer auch etwas Bewegung nöthig zu seyn scheint. Die Krystallisation fängt hier von oben an, da wo Auflösung, Gefäfs und Luft miteinander in Berührung treten, und nur dann ein wenig unter der Oberfläche, wenn ein Stäubchen beim Oeffnen hineinfiel. Bei einer im luftleeren Raume erkalteten Auflösung reicht auch schon ein Bläschen Luft, Wasserstoffgas, kohlensaures Gas oder Salpetergas hin, die Krystallisation zu bewirken. 3) Durch Berührung der Auflösung mit einem festen Körper (Glasstab, Feuerstein, Eisendrath, Glaubersalzkrystall, ein kleines in der Luft schwimmendes Stäubchen). Diese Körper bewirken nicht die Krystallisation, wenn sie mit der heifsen Auflösung erkalteten, desgleichen nicht (mit Ausnahme des Glaubersalzkrystalls), wenn sie nafs oder erwärmt in die Auflösung gebracht werden. Die Krystallisation geht hier vom fremdartigen Körper aus. Wenn 51 krystallisirtes Glaubersalz, in 49 warmen Wasser gelöst, und bis unter 10°C. abgekühlt, durch eines der genannten Mittel zum plötzlichen Krystallisiren gebracht wird, so schiefsen beinahe $^2/_3$ des Glaubersalzes an, und hiermit erfolgt eine Temperaturerhöhung von 13° C. Diese leitet Thomson von dem Uebergang flüssigen Wassers in festes Krystallwasser ab, womit die Berechnung ziemlich übereinstimmt. Die Angabe von Thénard, dafs nach dieser Krystallisation eine Mutterlauge bleibe, die nicht mehr bei der gegebenen Temperatur mit Salz gesättigt sey, scheint auf einem Irrthum zu beruhen; im Gegentheil fand Thomson, dafs die übrige Flüssigkeit, weil ihre Temperatur gestiegen ist, eine entsprechende Menge Glaubersalz gelöst behält, von welchem noch ein grofser Theil beim Erkalten auf den vorigen Punct von 10° anschiefst. Ist die Glaubersalzauflösung zu gesättigt, so schiefst schon während dem langsamen Erkalten ein geringer Theil in sehr harten durchsichtigen Krystallen an, die nach Ziz weniger Krystallwasser enthalten, als die gewöhnlichen Glaubersalzkrystalle, und die, wenn man die übrige Auflösung durch die angeführten Mittel zum Krystallisiren bringt, in demselben Augenblick weifs und undurchsichtig werden und so bleiben.

Aehnliche Erscheinungen, jedoch in geringerem Grade, zeigen kohlensaures, phosphorsaures, boraxsaures und essigsaures Natron,

wenige Krystallsysteme zurückführen, und zwar nach WEISS (*Abhandl. der physik. Klasse der K. Akademie d. Wiss. zu Berlin* 1814 und 1815, S. 289) auf folgende:

salzsaurer Kalk, Bittersalz und salpetersaures Kupferoxyd, während Salmiak, schwefelsaures und salpetersaures Kali, Kochsalz, Baryt, Strontian, Alaun, salpetersaures Blei, Eisenvitriol und Kupfervitriol, und Kleesäure, so wie die meisten übrigen Salze, aus einer in der Siedhitze des Wassers bereiteten Auflösung heraus krystallisiren, obgleich auch ihre Auflösungen bei einer geringen Temperaturverminderung ein wenig übersättigt bleiben können, bis Bewegen, oder ein Krystall das Anschiefsen der überschüssigen Salzmenge veranlafst. Löst man 24 krystallisirtes kohlensaures Natron in 100 warmen Wasser und kühlt die Lösung unter 10° C. ab, so erfolgt beim Oeffnen und Schütteln des Gefäfses sogleich Krystallisation, und die Temperatur steigt um 8° C. THOMSON. Eine stark abgedampfte Auflösung von essigsaurem Natron krystallisirte längere Zeit nicht bei 10° C.; als man sie jetzt in ein anderes Gefäfs gofs, so gestand sie nach einigen Secunden zu einer faserigen Masse, wobei ihre Temperatur von 10° C. auf 52,5° in die Höhe gieng. GM. Ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, einige Zeit erhitzt, gab eine klare Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten erst beim Hineinwerfen eines Salpeterkrystalls fest wurde, und zwar unter Wärmeentwickelung. GREEN. Die Lösung des salzsauren Kalks in warmem Wasser bleibt in verschlossenen Gefäfsen oft flüssig, und krystallisirt dann, ohne dafs Oeffnen nöthig wäre, beim Schütteln, unter besonders starker Wärmeentwickelung. COXE. Die warm bereitete Bittersalzlösung bleibt, auch in offenen Gefäfsen, beim Erkalten oft flüssig und gibt dann beim Schütteln körnige Krystalle. COXE. In einer heifs bereiteten Auflösung von Salpeter und Glaubersalz bringt ein Salpeterkrystall blofs das Anschiefsen von Salpeter, ein Glaubersalzkrystall blofs das Anschiefsen von Glaubersalz zuwege, während aus der für sich gelassenen Auflösung beide Salze durcheinander krystallisiren. LOWITZ. In einem verschlossenen Glase geschmolzener Eisessig kann bis zu — 12° C. erkältet werden, ohne zu gestehen, während er sogleich gesteht, schon bei einer Temperatur von + 10° C, wenn das Gefäfs geöffnet und bewegt wird, sogar, wenn die eindringende Luft wärmer ist, als der Eisessig. LOWITZ, GEIGER. Anisöl, in einem Gefäfse erkältet, gesteht oft erst beim Schütteln, und dann augenblicklich. BUCHNER. — Man kann unter gewissen Umständen Wasser allmählig bis zu — 6° C. erkälten, ohne dafs es zu Eis krystallisirt, in welchem Falle Schütteln oder ein Stück Eis sogleich die Krystallisation veranlafst. Diese Erscheinungen erklärt BERTHOLLET (in *Statique chimique* 1, 32) und GAY-LÜSSAC aus einer Trägheit der kleinsten Theile, so wie THÉNARD annimmt, dieselben würden durch das Schütteln in eine andere Stellung gegen einander gebracht. (Allein Schütteln in verschlossenen Gefäfsen bewirkt oft nicht die Krystallisation). Auf jeden Fall läfst sich annehmen, dafs die Cohäsion eines Körpers sich oft erst auf eine mechanische Veranlassung hin in solchen Fällen äufsert, in welchen die Cohäsion über andere Kräfte, z. B. über die Affinität des Körpers gegen Wärme oder gegen wägbare Auflösungsmittel das Uebergewicht erlangt hat. s. GAY-LÜSSAC und SCHWEIGGER, in *Schw.* 9, 70; COXE,

A. Das Verhältniſs der Theile läſst sich durch drei aufeinander senkrechte Lineardimensionen, Axen bestimmen.

a. Die drei Dimensionen sind sich gleich. *Reguläres, sphäroedrisches, tessularisches Krystallsystem.*

α. Eine durch den Mittelpunct der Krystalle beliebig gezogene gerade Linie hat nach beiden Richtungen hin gleich weit vom Mittelpunct bis zur Peripherie. *Homosphäroedrisches System,* zu welchem der *Würfel,* das *regelmäſsige Oktaeder,* das *Rhomboidaldodekaeder,* das *Trapezoeder,* der *Pyramidenwürfel,* das *Pyramidenoktaeder,* das *Pyramidendodekaeder* u. s. w. gehören (Diamant, Bleiglanz, Granat, fig. 1—10).

β. Eine nach gewissen Richtungen durch den Mittelpunct gezogene Linie hat nach der einen Seite hin näher zur Peripherie, als nach der andern. *Hemisphäroedrisches System.* Hierher gehört einerseits das durch Verschwinden von 4 Flächen des regulären Oktaeders entstehende *reguläre Tetraeder,* nebst dessen Abänderungen (Fahlerz, fig. 11—14); andrerseits das durch Verschwinden von 12 Flächen des Pyramidenwürfels entstehende *Pentagonaldodekaeder* und dessen Abänderungen (Schwefelkies, fig. 15, 16).

b. Nur 2 Axen sind sich gleich. *Viergliedriges* oder *quadratisches System,* zu welchem vorzüglich die gerade *quadratische Säule* und das *Quadrat-Oktaeder* gehören (Zinnstein, fig. 17—30).

c. Alle drei Axen sind ungleich.

α. Die Krystallgestalt ist ein rhombisches Oktaeder, oder läſst sich hiervon ungezwungen ableiten. *Zwei* und *zweigliedriges System.* Begreift das *rhombische* und das *Rectangulär-Oktaeder,* zweierlei Arten von *Ditetraeder,* die *gerade rhombische* und *rectanguläre Säule,* und mannigfache complicirtere Gestalten (Schwefel, Salpeter, fig. 31—66).

β. Die Hauptkrystallgestalt ist eine rhombische Säule, mit schief aufgesetzten Endflächen, und zwar so, daſs die eine Diagonale der Endflächen senkrecht auf 2 Seitenkanten steht, die andere Diagonale schief auf die 2 andern Kanten. (Man kann diese Gestalt aus einem Ditetraeder ableiten, an welchem 2 parallele Flächen verschwunden sind.) *Zwei- und eingliedriges System.* (Augit, Borax, Gyps; fig. 67—95). Eine Modification dieses Systems ist das *ein- und zweigliedrige.*

γ. Die Hauptform ist eine rhomboïdische Säule, deren Endflächen auf eine solche Weise schief aufgesetzt sind, daſs ihre bei-

in *Thoms. Ann.* 1, 380 und 6, 101; Thénard, in *Schw.* 15, 157; Ziz, in *Schw.* 15, 160; Gay-Lüssac, in *Ann. Chim. Phys.* 11, 301; Lowitz, in *Crell Ann.* 1790, 1, 209; Geiger, in *Schw.* 15, 231; Green, in *Gilb.* 70, 320; Thomson, in *Phill. Ann.* 3, 169; Buchner in *Repert.* 15, 64.

den Diagonalen mit den Seitenkanten der Säule schiefe Winkel machen. *Ein und eingliedriges System.* (Kupfervitriol; fig. 96—100).

B. Das Verhältnifs der Krystalltheile ist bestimmbar durch Annahme von 4 Lineardimensionen, von denen 3 unter sich gleiche, in einer Ebene befindliche und unter einander einen Winkel von 60° machende gegen die vierte senkrecht gestellt sind.

a. Eine jede durch den Mittelpunct gezogene Linie hat nach beiden Seiten hin gleich weit zur Peripherie. *Sechsgliedriges System*, welches die *doppelt sechsseitige Pyramide*, die *sechsseitige* und *zwölfseitige Säule* u. s. w. begreift. (Apatit; fig. 101—108).

b. Linien, in gewissen Richtungen gedacht, haben nach der einen Seite hin näher zur Peripherie, als nach der andern Seite. *Drei und dreigliedriges System.* Seine Hauptform ist das *Rhomboeder*, welches man sich aus der doppelt sechsseitigen Pyramide durch abwechselndes Verschwinden der Hälfte der Flächen gebildet denken kann. (Kalkspath, Zinnober; fig. 109—115).

Die Hauptformen dieser Systeme sind noch häufig durch Abstumpfungs-, Zuschärfungs-, Zuspitzungs-, Theilungs- und Abrundungs-Flächen mannigfach verändert.

Viele, chemisch verschiedene, Materien haben einerlei Krystallform. Besonders kommen die Formen des regulären Systems vielen sehr heterogenen Stoffen zugleich zu (Kochsalz und Bleiglanz haben meistens die Gestalt des Würfels, Diamant, Salmiak u. s. w., die des Oktaeders); gehören jedoch die Formen zweier heterogenen Krystalle einem andern als dem regulären System an, so sind diese Formen immer, oder wenigstens meistens durch eine oft sehr geringe Verschiedenheit der Winkel unterschieden. Dieser kleine Unterschied der Winkel mancher Krystalle verliert durch die Entdeckung von Mitscherlich noch viel von seinem Werthe, nach welcher bei demselben Krystall bei verschiedener Temperatur die Winkelgröfse sich ein wenig ändert, indem sich nämlich der Krystall beim Erwärmen vorzüglich nach gewissen Richtungen hin ausdehnt, während er sich nach andern hin oft sogar zusammenzieht.

Einerlei Materie kann in vielerlei Formen krystallisiren (der Kalkspath in mehreren 100), welche jedoch immer nur einem Krystallsysteme angehören können, und sich aus irgend einer Hauptform dieses Systems entwickeln lassen. Auf diese Verschiedenheit der Krystallformen bei einerlei Materie haben nach Beudant (*Ann. Chim. Phys.* 8, 5) Temperatur, electrischer Zustand, Concentration und Umfang der Flüssigkeit, Gestalt und Materie der Apparate, Barometerstand und Hygrometerstand durchaus keinen Einflufs, wenn schon manche dieser Umstände auf die Gröfse, Regelmäfsigkeit und Festigkeit der Krystalle einwirken. Die Ursachen der Formveränderung sind nach Beudant theils mechanisch, sofern die mit zartpulverigem Bleivitriol gemengte Auflösung des Alauns und

des Eisenvitriols in diesem Schlamme einzelne einfachere, mit wenigern und matteren Flächen versehene Krystalle absetzt, als wenn eine solche Auflösung für sich krystallisirt wäre (auch hier ist übrigens chemische Einwirkung möglich); theils chemisch, sofern z. B. der aus der Auflösung in reinem Wasser in Oktaedern krystallisirende Salmiak bei Gegenwart von viel Harnstoff in Würfeln, bei wenig Harnstoff oder Boraxsäure in Cubo-Oktaedern anschiefst; defsgleichen das Kochsalz, statt in Würfeln, bei Harnstoff in Oktaedern, bei Boraxsäure in Cubo-Oktaedern; defsgleichen der Alaun, statt in Oktaedern, bei Säureentziehung durch ein Alkali in Würfeln, bei Gegenwart von Salzsäure in Cubo-Ikosaedern, bei Borax in Cubo-Okto-Dodekaedern; defsgleichen der Eisenvitriol, statt in spitzen Rhomboedern mit schwach abgestumpften Spitzen und Grundkanten, bei Zusatz von Kupfervitriol in einfachen Rhomboedern, bei Zinkvitriol in stark an den Spitzen abgestumpften Rhomboedern, bei Borax oder Salzsäure in an allen Ecken und Kanten abgestumpften Rhomboedern u. s. w. In vielen dieser Fälle ist es erwiesen, in den übrigen höchst wahrscheinlich, dafs mit der verschiedenen Form auch eine, wenn auch oft nur wenig abweichende Mischung der Krystalle gegeben ist.

Die Krystalle lassen sich meistens nach gewissen, in geraden *Ebenen* liegenden Richtungen leichter trennen, spalten, als nach anderen, sie zeigen verschieden viele und deutliche und sich unter verschiedenen Winkeln durchschneidende *Blätterdurchgänge.* Diese verschieden leichte Trennbarkeit einer krystallinischen Masse nach gewissen Richtungen zeigt sich nicht nur bei der mechanischen Einwirkung, sondern nach Daniell (*Schw.* 19, 38) auch bei der chemischen, sofern, wenn man mit krystallinischem Gefüge versehene, aber äufserlich unförmliche Massen von verschiedenen Körpern in eine auflösende Flüssigkeit bringt, die nicht zu rasch einwirkt, das unaufgelöst bleibende Stück theils nach der Richtung der Blätterdurchgänge Reifen und Vertiefungen zeigt, theils eine der Hauptformen des Krystallsystems, zu welchem die Materie gehört, ziemlich deutlich annimmt. Auch wenn man Stücke von Grauspiefsglanzerz in bereits geschmolzenes Schwefelantimon bringt, und zur Hälfte schmelzen läfst, so erscheint das Ungeschmolzene in einzelnen Krystallen. Faraday (*Schw.* 32, 481). Die deutlicheren Blätterdurchgänge eines Körpers entsprechen meistens den Seitenflächen der einen oder andern Hauptform des Krystallsystems, dem derselbe angehört, die minder deutlichen andern, weniger wichtigen, Flächen desselben Systems. Bei einerlei Materie fehlt oft der eine oder andere minder deutliche Blätterdurchgang; die bei derselben zu bemerkenden machen jedoch immer genau denselben Winkel untereinander, die äufsere Gestalt sey, welche sie wolle. Verschiedene Stoffe können dieselben Blätterdurchgänge zeigen, wenn sie dem regulären System angehören; findet dies aber nicht statt, so

zeigen sie, wenn auch oft nur leise, Unterschiede in den Richtungen ihrer Blätterdurchgänge. Die Zahl der Blätterdurchgänge beträgt 1 bis 7 oder wohl noch mehr. Ein Krystall, den man sich nach seinen deutlichsten oder nach seinen sämmtlichen Blätterdurchgängen zerspalten vorstellt, zerfällt in die sogenannten einfachen Massentheile, Molecules integrantes, deren Form ein reguläres oder irreguläres Tetraeder, eine reguläre oder irreguläre 3seitige Säule, oder ein Parallelepipedum ist. Wenn die Flächen eines Krystalls mit seinen vorzüglichsten Blätterdurchgängen nicht parallel laufen (sogenannte secundäre Krystallform), so kann man durch Spaltung nach letzteren an bestimmten Puncten eine äufsere Hülle, die sogenannte secundäre Masse, von dem in der Mitte befindlichen Krystallkern, Nucleus trennen, dessen Flächen den wichtigsten Blätterdurchgängen entsprechen. Diese Form wird von Hauy (*Traité de mineralogie T. 1.*) als die primitive Form angesehen, welche sich gleichsam zuerst gebildet habe; auf die Flächen derselben seyen Lamellen aufgelagert, die entweder aus einfachen Massentheilen bestehen, oder aus Verbindungen derselben zu zusammengesetzten Massentheilen (Molecules soustractives), und die unter gewissen Gesetzen einer von den Kanten oder Ecken aus statt findenden Abnahme der Lamellen die secundäre Form hervorgebracht haben. Doch ist dies blofs ein theoretischer Ausdruck, welcher von Hauy zu der Berechnung der Bildung der secundären Flächen angewandt ist, da sich findet, dafs die Krystalle bei ihrer ersten Entstehung dieselbe Form zeigen, wie nach der vollständigen Ausbildung. Auch lassen sich nach Weiss ohne eine solche naturwidrige Hypothese aus dem blofsen Verhältnisse der Lineardimensionen eines Krystalls die Winkel seiner verschiedenen primitiven und secundären Flächen berechnen. — Ob mit den Atomistikern der Bau der Krystalle von der Form ihrer einfachen Massentheile abzuleiten, oder mit den Dynamikern von der Ansicht auszugehen sey, jeder feste Körper unterscheide sich dadurch von einem flüssigen, dafs die Cohäsion seiner Theilchen nach verschiedenen Richtungen hin eine ungleichförmige ist, dafs ferner bei einem Krystall diese Richtungen sich nach geraden, polarischen Linien durch die ganze Masse ausbreiten, ist eine eben so wichtige als schwierig zu beantwortende Frage.

A d h ä s i o n.

Diejenige Anziehungskraft, welche nur in unmeſsbar kleinen Entfernungen zwischen ungleichartigen Körpern statt findet, und deren Erfolg ist Vereinigung der Körper zu einem ungleichartigen Ganzen, dem *Gemenge* oder *mechanischen Gemische*, welches sich durch mechanische Kraft trennen läſst.

Sie scheint unter allen Materien, auch unter den unwägbaren, statt zu finden, doch in verschiedenem Grade. — Ueber die Adhäsion der unwägbaren Stoffe an wägbare s. diese Materien. — Von der Adhäsion wägbarer Stoffe, welche gleich der Cohäsion durch Temperaturerhöhung geschwächt wird, einige Beispiele:

1. Adhäsion der elastischen Flüssigkeiten untereinander.

Vereinigt man eine mit einer specifisch schwereren Luftart, kohlensaurer Luft, gefüllte Flasche durch eine 10 Zoll lange, $\frac{1}{5}$ Zoll weite Röhre mit einer andern, welche eine specifisch leichtere, Wasserstoffluft, enthält, so daſs sich letztere oben befindet, so *findet man, bei sorgfältig abgehaltener Erschütterung und Temperaturveränderung*, nach einigen Tagen beinahe eben so viel von der 22mal schwerern kohlensauren Luft in der obern Flasche, wie in der untern. Nach einigen Wochen sind beide Luftarten fast vollkommen gleichförmig gemengt. Eben so verhalten sich alle übrige Luftarten gegeneinander, wofern sie keine chemische Einwirkung auf einander äuſsern, ohne daſs es auf die chemische Natur der Luftarten ankäme, auſser insofern, als die Mengung am schnellsten erfolgt, wenn die leichter bewegliche Wasserstoffluft die eine dieser Luftarten ist. Ganz auf dieselbe Weise werden auch die Dämpfe von den verschiedenen Luftarten aufgenommen, in denen sie sich ebenfalls gleichförmig verbreiten. Die atmosphärische Luft ist ein solches Gemenge von Luftarten und Dampf. Hieraus erklärt sich, warum in porosen Behältern von Irdenzeug, Blase u. s. w. enthaltene oder entwickelte Luftarten mit den Gemengtheilen der äuſsern Luft verunreinigt werden.

Die Gemenge der elastischen Flüssigkeiten unterscheiden sich dadurch wesentlich von allen übrigen Gemengen, daſs ihre heterogene Natur nicht durch die Augen erkannt werden kann, und daſs sie das Licht ohne alle Trübung hindurch lassen. Beides erklärt sich wohl aus der gröſsern Feinheit der elastischen Flüssigkeiten, und daraus, daſs die meisten derselben, schon vor ihrer Mengung, den Sinnen ihre heterogene Natur nicht offenbaren *).

*) Die gleichförmige Verbreitung verschieden gewichtiger elastischer Flüssigkeiten durcheinander ist noch vorzüglich auf folgende Weise erklärt worden:

2. Adhäsion der elastischen Flüssigkeiten an feste Körper.

Sie wird bemerkt beim Untertauchen von Holz und anderen Stoffen in Wasser, die sich mit Luftblasen bedeckt zeigen. Füllt

a. Berthollet, Murray u. A. sehen dieselbe für eine lose chemische Verbindung an, die nur durch schwache Verwandtschaft hervorgebracht wird. Für ihre Meinung spricht die Durchsichtigkeit der Verbindung und die Unmöglichkeit, dieselbe durch mechanische Mittel zu trennen; gegen dieselbe: a) dafs bei der Verbindung keine Temperatur- und Raumveränderung statt findet, wie bei fast allen chemischen Verbindungen; b) dafs alle elastische Flüssigkeiten gegen alle übrige sich ungefähr gleich verhalten, ohne dafs ihre chemische Natur irgend einen Einflufs hierauf hätte; c) dafs man annehmen müfste, zwei Stoffe, ganz in demselben Verhältnisse verbunden, könnten zweierlei verschieden innige Verbindungen bilden, z. B. ein Gemenge aus Wasserstoffluft und Sauerstoffluft — und Wasser; ein Gemenge aus Stickluft und Sauerstoffluft — und Salpetersäure u. s. w. d) Nach Biot u. Arago zeigt ein Gemenge von 2 Luftarten dieselbe lichtbrechende Kraft, wie sich bei der Berechnung als das Mittel des lichtbrechenden Vermögens der beiden einzelnen Luftarten ergiebt; während die lichtbrechende Kraft einer chemischen Verbindung zweier Luftarten, z. B. der Wasserstoff- und Stickluft zu Ammoniakluft, vom Mittel abweicht.

b. Nach Dalton ist in den elastischen Flüssigkeiten jedes Atom der wägbaren Materie mit einer Sphäre von Wärme umgeben; und eine elastische Flüssigkeit ist demnach als ein Aggregat von Wärmesphären zu betrachten, in deren Mittelpunct sich das wägbare Atom befindet. Nach seiner frühern Annahme zeigen nur die Sphären derselben elastischen Flüssigkeit Repulsion gegen einander, während sie für jede andere elastische Flüssigkeit als nicht existirend angesehen werden können. Daher wäre, abgesehen von den Atomen der wägbaren Materie, die jedoch nur den kleinsten Raum einnehmen, eine elastische Flüssigkeit im Verhältnifs zur andern als ein leerer Raum anzusehen, daher sie sich schnell durchdringen müssen. Hiergegen spricht: a) dafs der Erfahrung zufolge diese Durchdringung bei enger Verbindungsröhre mehrere Tage erfordert, da sie der Hypothese zufolge in einem Augenblick vollendet werden müfste; b) dafs sich nach dieser Hypothese häufig die Atome der beiden Flüssigkeiten unmittelbar berühren und also auch, wenn sie Affinität gegen einander zeigen, verbinden müfsten, was aber bei den meisten elastischen Flüssigkeiten keineswegs statt hat.

c. Daher nimmt Dalton jetzt an, dafs sich die Kugeln der verschiedenen Luftarten und Dämpfe allerdings abstofsen. Er erklärt ihre Mengung aus der ungleichen Gröfse ihrer Kugeln, daher bei ihrer Berührung so lange eine Ungleichheit im Druck auf die verschiedenen Kugeln und eine Bewegung entstehe, bis sie gleichförmig gemengt seyen. — Berechnet man jedoch die Gröfse der Kugeln nach seiner Hypothese, aber nach genauern Versuchen, so findet man, dafs sämmtliche elastische Flüssigkeiten aus Kugeln bestehen, deren Durchmesser entweder 1256 (hydriodsaure und salzsaure Luft, Salpeterluft, Ammoniakluft), — oder 1000, (Wasserstoffluft, koh-

man ein Glasgefäſs mit Quecksilber, so bleibt an der Wandung des Gefäſses eine so dünne Lage von Luft hängen, daſs sie nicht bemerklich ist, sich jedoch beim Erhitzen in Blasen entwickelt. BELLANI (*Brugn. Giorn.* 16, 20).

3. Adhäsion tropfbarer Flüssigkeiten untereinander.

Das Ausbreiten des Wassers über die Oberfläche des Quecksilbers ist gröſstentheils hieraus zu erklären. Ist der eine flüssige Körper sehr fein durch den andern vertheilt, so entsteht eine trübe, oft milchartige Flüssigkeit, *Suspension*, aus welcher sich die beiden Körper nur langsam, ihrem verschiedenen specifischen Gewichte folgend, scheiden. (Ein mit flüchtigem Oel überladenes destillirtes Wasser).

4. Adhäsion zwischen tropfbaren Flüssigkeiten und festen Körpern.

Man bemerkt sie auf dreierlei Weise:

a. Bringt man eine Platte eines festen Körpers auf die Oberfläche einer Flüssigkeit, so kostet es eine gewisse, durch Gewichte bestimmbare Kraft, beide wieder zu trennen. Solche Versuche sind von GUYTON MORVEAU in der *Encyclopédie methodique Paris 1786* beschrieben. (Eine complicirte Wirkung von Cohäsion und Adhäsion ist das Zusammenhalten zweier Platten, zwischen die man eine Lage Wasser oder Oel gebracht hat.)

b. Die flüssigen Körper hängen sich, ihrer Schwere und Cohäsion entgegenwirkend, an die festen Körper an, und steigen an ihnen hinauf. Concaver Stand des Wassers im Glase; Schreiben; Mahlen; Haarröhrchenanziehung; Flieſspapier; Veraische Maschine. Aus der Höhe des Aufsteigens läſst sich ebenfalls die Adhäsion messen.

c. Wird durch eine mechanische oder chemische Kraft ein fester Körper in fein vertheilter Gestalt durch eine Flüssigkeit zerstreut, so entsteht wieder eine *Suspension*, aus welcher sich der feste Körper, durch die Adhäsion gegen den flüssigen zurückgehalten, oft nur langsam absondert. — Auf der Absonderung des suspendirten Körpers von der Flüssigkeit a) durch ruhiges Hinstellen, beruht das *Subsidiren* und *Decanthiren*; b) durch Ver-

lensaure Luft, Kohlenoxydluft, Chlorluft, Stickluft, Wasserdampf, Alkoholdampf u. s. w.), oder 794 (Sauerstoffluft, ölerzeugende Luft) beträgt. Diejenigen Flüssigkeiten, welche gleich groſse Kugeln haben, müſsten sich daher nicht mengen, was aber der Erfahrung widerspricht.

einigung vermittelst eines dritten Körpers zu gröſsern nicht mehr suspendirbaren Massen, das *Clarificiren* oder *Schönen*, c) durch Hindurchgieſsen der Suspension durch einen feinlöcherigen Körper, der etwa noch Adhäsion gegen die suspendirte Materie zeigt, das *Durchseihen* oder *Filtriren*.

5. Adhäsion der festen Körper untereinander.

a. Feiner Staub adhärirt an verticalen und umgekehrten Flächen.

b. Zwei sehr glattgeschliffene heterogene Körper hängen mit einer gewissen Kraft zusammen.

c. Am stärksten äuſsert sich die Adhäsion, wenn man den einen Körper erst flüssig macht, wodurch er fähig wird, sich der Oberfläche des andern vollständig anzupassen, und wenn man ihn dann wieder in den festen Zustand überführt. — Hierauf beruht das Leimen, Kleistern, Löthen, Spiegelmachen, die Anwendung des Mörtels u. s. w.

Erster Theil.

Allgemeine Chemie,

oder

Lehre von der Affinität im Allgemeinen.

WENZEL Lehre von der Verwandtschaft. Dresden 1777.
BERGMAN de attractionibus electivis. Opusc. 3, 291.
GUYTON DE MORVEAU Artikel Affinité in der Encyclopédie methodique. Chimie, Pharmacie et Metallurgie. Paris, 1786. Tom. 1. p. 535.
J. B. RICHTER Anfangsgründe der Stöchiometrie. Breslau und Hirschberg, 1792.
BERTHOLLET Recherches sur les lois de l'affinité. Paris, 1801. Uebers. von FISCHER.
— Essai de statique chimique. Par. 1803. Uebers. von FISCHER.
SCHNAUBERT Untersuchung der Verwandtschaft u. s. w. Erfurt 1803.
LINK Theorie der Flüssigkeit und Festigkeit u. s. w. Gilb. 47, 1.
GAY-LÜSSAC über die Verbindungen gasförmiger Körper. Gilb. 36, 6, im Ausz. N Gehl. 9, 203.
DALTON neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft. Uebers. von WOLFF. Berlin, 1812. 1, 232.
— Thoms. Ann. 3, 174, auch Schw. 14, 462.
BERZELIUS Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der anorganischen Natur miteinander verbunden sind. Gilb. 37, 249 u. 415; 38, 161; 40, 162 u. 235.
— on the cause of chemical proportions. Thoms. Ann. 2, 443; 3, 51, 93, 244 u. 353; auch Schw. 11, 419; 13, 240; 14, 446; 15, 277; 21, 307; 22, 51 u. 317.
— weitere Versuche zur Bestimmung des chemischen Gewichts der einfachen Stoffe. Schw. 23, 98, 129 u. 277; auch Ann. Chim. Phys. 11, 58, 113 u. 225.
— suite des experiences pour determiner la composition etc. Ann. Chim. Phys. 17, 5.
— examen de quelques composés, qui dependent d'affinités très foibles. Ann. Chim. Phys. 14, 363, auch N. Tr. 5, 2, 254.

Berzelius und Löwenhielm Verzeichniſs sämmtlicher Gehalte bekannter chemischer Verbindungen. Schw. 27, 113.
— über die chemischen Proportionen und die chemischen Wirkungen der Electricität, nebst Tabellen über die Atomgewichte u. s. w. übers. von Blöde. Dresd. 1820.
Thomson on the Daltonian theory of definite proportions etc. Thoms. Ann. 2, 32, 109, 167 u. 293; 3, 134 u. 375; 4, 11 u. 83; 5, 184.
Ferner ebendas. 7, 343; 12, 338 u. 436; 16, 161 u. 327, und Phill. Ann. 1, 3 u. 2, 120.
Prout on the relation between the specific gravities of bodies etc. Thoms. Ann. 6, 321.
Meinecke chemische Meſskunst. 2 B. Halle u. Leipz. 1815.
— über die Dichtigkeit der elastisch-flüssigen Körper im Verhältniſs zu ihren stöchiometrischen Werthen. Schw. 22, 137.
Bischof Lehrb. der Stöchiometrie. Erl. 1819.
Bernhardi über Krystallogenie u. s. w. N. Gehl. 8, 360. — Schw. 32, 1. — Schw. 37, 387. — N. Tr. 7, 2, 40 u. 9, 23.
Beudant über das Verhältniſs zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Ann. Chim. Phys. 4, 72; auch Schw. 19, 462.
Ferner Ann. Chim. Phys. 7, 399; auch Schw. 24, 110.
— sur les causes qui peuvent varier les formes crystallines etc. Ann. Chim. Phys. 8, 5; und 14, 326.
Wollaston über Beudant's erstgenannte Abhandlung. Thoms. Ann. 4, 283; auch Schw. 24, 102.
Mitscherlich sur la relation qui existe entre la forme crystalline et les proportions chimiques. Ann. Chim. Phys. 14, 172; 19, 359 u. 24, 264 u. 355.
Hauy Reflexions sur le Memoire de M. Mitscherlich. Ann. Chim. Phys. 14, 305.
Marx über Verhältniſs der Mischung zur Form. Kastn. Arch. 2, 18.

Synonyme: Chemische Kraft, Verwandtschaft, Wahlverwandtschaft, Wahlanziehung, Affinitas, Attractio electiva, Affinité.

Geschichte. Die Ursachen der chemischen Verbindung zweier Stoffe suchte man ehedem mit Hippokrates aus dem Grundsatze zu erklären, daſs sich Gleiches zu Gleichem geselle; daher das Wort Affinität, Verwandtschaft, welches zuerst von Barchhusen gebraucht worden zu seyn scheint. Becher setzte demgemäſs voraus, daſs wenn sich 2 Materien vereinigen könnten, in beiden ein gemeinschaftliches Princip enthalten sey. Andere, wie Lemery, nahmen an, die Auflösungsmittel haben verschieden feine Spitzen, vermöge welcher sie mehr oder weniger geneigt seyen, in die Poren anderer Körper zu dringen und sich damit zu verschränken. Nach Stahl's Ansicht erfolgt eine jede chemische Verbindung vermöge einer innigen Nebeneinanderlagerung, und zwar nicht nach Art eines Keils. Newton war der Erste, welcher die chemische Verbindung auf die allgemeine Attraction zurückführte, wobei er jedoch selbst zum Theil annahm, daſs diese Attraction der kleinsten Theile von der der Weltkörper verschieden sey. Geoffroy d. Aelt. entwarf 1718 die erste Verwandtschaftstafel; welche dann von Gel-

lert, Wenzel, Bergman und Guyton-Morveau erweitert und berichtigt wurde. Schon die ältern Chemiker, wie Wenzel, Bergman, Kirwan, nahmen an, dafs viele Verbindungen nur nach bestimmten Verhältnissen erfolgen, und sie suchten diese zu bestimmen. Diese Ansicht wurde durch Richter, Proust, Gay-Lussac, Dalton und Berzelius befestigt und zu der *Stöchiometrie*, oder Lehre von den festen Proportionen, erweitert.

Alle in der Natur vorkommende oder künstlich dargestellte Materien sind entweder einfache oder zusammengesetzte. Für einfach müssen wir vor der Hand alle die halten, welche wir durch kein Mittel auf eine solche Weise scheiden können, dafs die geschiedenen Theile untereinander ungleichartig erscheinen. Die zusammengesetzten Materien dagegen lassen sich in ungleichartige Theile scheiden; sie sind entweder mechanisch oder chemisch zusammengesetzt; mechanisch, wenn sich in ihnen die ungleichartigen Theile, aus denen sie bestehen, mit den Sinnen erkennen lassen *); chemisch, wenn dieses nicht der Fall ist. Viele von diesen chemischen Verbindungen lassen sich erzeugen, wenn man unter den gehörigen Umständen die ungleichartigen Körper zusammenbringt. Die Kraft, vermöge welcher dieselben zu einem gleichartigen Ganzen vereinigt werden oder vereinigt sind, ist die Affinität. Der Act einer solchen Affinitätsäufserung ist der *chemische Procefs*; und wenn dabei die neue Verbindung flüssig ist, die *Auflösung*. Die gebildete Verbindung heifst *chemische Verbindung*, zum Gegensatz der mechanischen, *Gemisch* oder *Mischung*, zum Gegensatz von Gemeng; auch heifst eine flüssige chemische Verbindung *Auflösung*. Die in einer chemischen Verbindung enthaltenen ungleichartigen Körper sind ihre *Bestandtheile*.

I. *Verbreitung der Affinität.*

Unter der grofsen Zahl der bis jetzt bekannten unzerlegbaren Stoffe giebt es keinen einzigen, welcher nicht Af-

*) Nur die Gasgemenge, welchen aber die übrigen Charaktere einer chemischen Verbindung fehlen, lassen ihre ungleichartigen Theile nicht erkennen; vergl. S. 19.

finität gegen mehrere andere zeigte. Ob jedoch jeder einfache Stoff zu jedem andern Affinität habe, ist sehr zu bezweifeln; wenigstens lassen sich durchaus nicht alle chemisch mit einander vereinigen, was allerdings auch in manchen Fällen aus dem Vorwalten anderer Naturkräfte erklärt werden mufs. Die Verbindungen zweier oder mehrerer einfacher Stoffe sind meistens fähig, wiederum Verbindungen mit andern Stoffen einzugehen, und zwar viel seltner mit einfachen, als mit zusammengesetzten. Die auf diese Weise entstehenden Zusammensetzungen sind oft wieder mit andern zusammengesetzten Stoffen verbindbar.

Ein Beispiel von der Unverbindbarkeit von 4 Flüssigkeiten liefern die sogenannten 4 Elemente (Quecksilber, wässeriges kohlensaures Kali, wässeriger Weingeist und Steinöl). Den Fall, wo sich 2 oder mehrere Stoffe vereinigen, ohne dafs dabei Aufhebung einer vorher bestehenden Verbindung erfolgt, nannten die ältern Chemiker *zusammensetzende* oder *mischende Verwandtschaft*, *Affinitas compositionis s. mixtionis*, *Affinité de composition*. Zeigt sich mit dem Stoff a ein Stoff b verbindbar, und ein Stoff c nicht; wird aber c mit a dadurch verbindbar, dafs es sich zuvor mit b vereinigt, so nannten die ältern Chemiker diesen Fall die *aneignende* oder *vermittelnde Verwandtschaft*, *Affinitas approximans*, *appropriata* oder *adjuta*, *Affinité d'intermede*, sofern durch die Vermittelung von b der Stoff c mit dem Stoff a verbindbar gemacht wird. (So wird die Alaunerde durch ihre Verbindung mit Schwefelsäure im Wasser löslich.). Ist weder b, noch c für sich mit a verbindbar, dagegen wohl die Verbindung bc, so ist dieses die *neuerzeugte Verwandtschaft*, *Affinitas producta*, weil durch die Verbindung der 2 Stoffe b und c eine Affinität hervorgerufen wird, welche nicht den einzelnen Materien zukommt. (Stickstoff und Kohlenstoff, welche für sich nicht mit Kalium verbindbar sind, gehen gemeinschaftlich, als Cyan, eine Verbindung mit ihm ein.)

II. Bildung chemischer Verbindungen.

1. Bedingungen, unter welchen die chemische Verbindung erfolgt.

A. Die zu verbindenden Stoffe müssen in unmittelbare Berührung mit einander kommen.

B. Ihre wechselseitige Affinität muss die der Vereinigung entgegenwirkenden Kräfte überwiegen. Durch Erwärmung min-

dert man die Cohäsion der sich verbindenden Körper; ist einer der Körper mit Wärme zu einer elastischen Flüssigkeit verbunden, so sucht man durch Erkältung und verstärkten äufsern Druck das Band zwischen ihm und Wärme zu schwächen, und ihn dadurch leichter mit einem festen oder flüssigen Körper verbindbar zu machen.

C. Aufserdem müssen die Stoffe häufig in besondere Zustände versetzt werden, in welchen erst die wechselseitige Einwirkung möglich wird. Hierüber ist Folgendes bekannt:

a. Zwei feste Körper vereinigen sich nur sehr selten, ohne Zweifel wegen der unvollkommenen Berührung bei der Unbeweglichkeit ihrer einzelnen Theile, welche bald durch die sich vielleicht oberflächlich erzeugende und zwischenlagernde neue Verbindung getrennt werden. Daher die alte Regel: Corpora non agunt nisi fluida. Den flüssigen Stoff nennt man das *Auflösungsmittel, Menstruum,* den festen den *aufzulösenden* oder *aufgelösten* Körper, das *Solvendum* oder das *Solutum,* wiewohl man beide Stoffe als gleich thätig anzusehen hat.

Ausnahmen machen: Eis, welches sich unter 0° mit vielen Salzen zu Flüssigkeiten vereinigt; — krystallisirte Kleesäure, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalk vereinbar ist; — das Durchdringen des rothglühenden, also freilich schon etwas erweichten Eisens mit Kohlenstoff bei der Stahlbereitung; — und die Zersetzungen des Salmiaks durch Kalk bei der gewöhnlichen, des Kochsalzes durch schwefelsaures Quecksilberoxyd bei höherer Temperatur.

b. Selbst, wenn der eine Stoff flüssig ist, oder sogar, wenn beide flüssig sind, so erfolgt die Verbindung oft doch erst bei einer gewissen höhern Temperatur.

Eisen und Quecksilber vereinigen sich mit Schwefel erst weit über dem Schmelzpuncte des letzteren, obgleich der Schwefel bei dieser höheren Temperatur dickflüssiger, also gerade cohärenter wird. Sauerstoffgas und Wasserstoffgas; Sauerstoffgas und Kohle.

c. Manche Stoffe, die durch Glühhitze vereinigbar sind, sind es auch durch Sonnenlicht. Chlorgas und Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas.

d. Die Verbindung mehrerer mit Wärme zu Luftarten verbundener Stoffe unter einander, die sonst erst in der Glühhitze erfolgen würde, wird auch bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch das Hinzubringen von Platin

und einigen andern Metallen veranlafst, besonders wenn sie eine grofse Oberfläche darbieten. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas.

e. Manche elastisch-flüssige Körper lassen sich auch durch Temperaturerhöhung, Licht oder Platin nicht vereinigen, sondern blofs durch das Hindurchschlagen electrischer Funken. Sauerstoffgas und Stickgas. Oder es mufs die eine Luft in Berührung treten mit dem andern Körper in dem Augenblicke, wo sich dieser aus einer festen oder tropfbarflüssigen Verbindung entwickeln will, und noch nicht die Luftform angenommen hat. Sauerstoffgas und Stickgas; Stickgas und Wasserstoffgas; Sauerstoffgas und Iod.

f. In mehreren Fällen scheinen Materien, welche grofse Affinität gegen einen Bestandtheil einer Luft haben, auf keine Weise auf dieselbe einwirken zu können. Wasserstoffgas und Schwefel sollen bei keiner Temperatur das aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende Salpetergas zersetzen, wenn schon die Affinität des Wasserstoffs und Schwefels zum Sauerstoff bei weitem gröfser ist, als die des Stickstoffs.

Alle diese Thatsachen ermangeln noch einer genügenden Erklärung. Letztere beruhen ohne Zweifel auf der eigenthümlichen Constitution der Gase. Sieht man sie mit den Atomistikern aus Wärmesphären bestehend an, in welche die einzelnen Atome wägbarer Materien eingehüllt sind, so wird es einigermaafsen erklärlich, warum sich die in den Wärmesphären eingeschlossenen Atome nur unter gewissen Umständen mit andern Materien vereinigen; nämlich unter solchen, wobei die Atome aus ihrer Hülle heraustreten und mit der andern Materie in unmittelbare Berührung treten können. So könnte Erhitzung eine Erschütterung im Luftgemeng veranlassen, welche die heterogenen Atome gegen einander treibt, so dafs sie in die wechselseitige Anziehung kommen; so könnte ein durchschlagender electrischer Funke durch rasche Compression eine ähnliche Wirkung hervorbringen; und endlich könnten die Metalle vermöge der Adhäsion einen Theil der luftförmigen Körper auf ihrer Oberfläche in einem Zustande binden, in welchem sie, von ihren Wärmesphären befreit, sich wechselseitig zu berühren und zu verbinden vermöchten.

2. *Umstände und Erfolge der chemischen Verbindung.*

A. Bei der Verbindung einer unwägbaren Materie mit einer wägbaren.

a. Die Verbindung erfolgt bei denselben Stoffen desto schneller, je mehr Berührungspuncte vorhanden sind, und in

je gröſserer Intensität der unwägbare Stoff angewendet wird. — Die Zeit, in welcher die Vereinigung bei verschiedenen Stoffen erfolgt, wird wahrscheinlich bestimmt durch die verschieden groſse Affinität.

b. Die Eigenschaften der Verbindung sind abweichend von denen der Bestandtheile; das Licht verliert in ihnen seine leuchtende, die Wärme ihre wärmende Kraft. Der wägbare Stoff nimmt gewöhnlich durch seine Vereinigung mit dem unwägbaren an Dichtigkeit ab (eine Ausnahme macht das Eis bei seiner Verwandlung in Wasser) und ändert häufig seinen Aggregationszustand; oft auch Farbe und andere sinnliche Eigenschaften.

B. Bei der Verbindung wägbarer Stoffe untereinander.

a. Die *Zeit*, in welcher die Verbindung erfolgt, ist bei *einerlei* Stoffen um so kürzer, je geringer die Menge; — je feiner der etwa vorhandene feste Körper zerkleinert ist, wodurch die Berührungspuncte vermehrt werden; — je fleiſsiger man die Stoffe miteinander bewegt, wodurch die sich zwischen beide Stoffe legende und so die weitere Vereinigung hindernde neue Verbindung bei Seite geschafft wird; — je höher die Temperatur ist (bei festen und tropfbarflüssigen Substanzen, die nicht leicht in Dampfzustand übergehen), sofern die Temperatur die Cohäsion der Körper vermindert und noch auf andere Weise die Affinitätsäuſserung begünstigt; — je niedriger die Temperatur und je stärker der äuſsere Druck ist (bei der Verbindung der Luftarten mit einigen festen und tropfbar-flüssigen Materien). — Bei *verschiedenen* Stoffen erfolgt die Vereinigung um so schneller, je gröſser ihre wechselseitige Affinität, — je geringer ihre Cohäsion und Elasticität, — und je flüssiger die entspringende Verbindung ist.

b. Die *relative Menge*, in welcher sich die Stoffe vereinigen, macht den Gegenstand der *Stöchiometrie*, *chemischen Proportionslehre*, *chemischen Meſskunst* oder *Lehre von den chemischen Aequivalenten* aus.

Manche Stoffe mischen sich nach jedem beliebigen Verhältnisse, der eine oder andere werde auch in noch so grofsem Uebermaafse angewandt. Wasser und Weingeist, Weingeist und Aether. — Andere Stoffe zeigen einen *Saturations-, Sättigungspunct*, d. h. wenn sich z. B. mit a eine gewisse Menge von b vereinigt hat, so wird von der entstandenen Verbindung ab kein weiteres b mehr aufgenommen, die Verbindung ist eine mit b *gesättigte, saturirte.* Bei manchen Verbindungen kömmt nur für den einen Stoff ein Sättigungspunct vor, dafs nämlich a mit b gesättigt werden, b hingegen eine unendliche Menge von a aufnehmen kann. Wasser und Salz, Wasser und kohlensaures Gas, Weingeist und flüchtiges Oel. Bei andern Verbindungen zeigen beide Stoffe einen Sättigungspunct, dafs nämlich a mit b und b mit a gesättigt werden kann; hier zeigt sich entweder a mit b bei einem andern Verhältnisse der Mischung gesättigt, als b mit a, und in diesem Falle sind a und b nach wenigstens 2 Verhältnissen vereinbar (im braunen Bleioxyd ist das Blei mit Sauerstoff, im gelben ist der Sauerstoff mit Blei gesättigt); oder a zeigt sich bei demselben Verhältnisse der Mischung mit b gesättigt, wie b mit a, in welchem Falle die beiden Stoffe nur nach einem einzigen Verhältnisse verbindbar sind. (32 Zink mit 16 Schwefel).

Stoffe, welche geringe Affinität gegen einander haben, zeigen entweder keinen Sättigungspunct, oder, wenn sie ihn zeigen, so ist er durch geringen Wechsel der Temperatur und des Luftdrucks veränderlich, (Wasser und Salz, Wasser und Kohlensäure); je gröfser dagegen die Affinität, desto bestimmter und unabhängiger von äufsern Einflüssen ist der Sättigungspunct. — Je schwächer die Affinität zwischen 2 Stoffen, in desto mehr, oft unendlich vielen Verhältnissen sind sie meistens verbindbar, ohne dafs die Verbindung in diesem oder jenem Verhältnisse etwas Ausgezeichnetes hätte; je gröfser die Affinität, desto deutlicher tritt bei ihnen das Bestreben hervor, sich nur nach einem oder wenigen (höchstens 5) Verhältnissen zu deutlich charakterisirten Verbindungen

zu vereinigen. Zwei dieser Verbindungen sind die beiden Sättigungspuncte; zwischen diesen Extremen liegen oft noch einige andere, und zwar so, dafs kein allmäliger Uebergang vom Minimum bis zum Maximum der Verbindung, sondern Sprünge von der einen Verbindung zur andern statt finden. Gelbes, rothes, braunes Bleioxyd. Allerdings scheinen sich auch oft wieder diese innigeren Verbindungen untereinander in unzähligen Verhältnissen zu losern zu vereinigen und so dennoch einen allmäligen Uebergang vom Minimum bis zum Maximum zu bewirken *), so wie sich auch die *losen Verbindungen, Dissolutions,* von den *innigen, Combinaisons,* keineswegs scharf trennen lassen.

Wenn sich a mit b in verschiedenen Verhältnissen vereinigt, so giebt die geringste Menge von b, die a aufnimmt, mit 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5 oder andern ganzen Zahlen multiplicirt, die Menge von b, welche a in den übrigen Verbindungen aufnehmen kann. 6 Kohlenstoff liefern mit 8 Sauerstoff das Kohlenoxyd, mit 16 Sauerstoff die Kohlensäure. 14 Stickstoff sind mit 8, 16, 24, 32 oder 40 Sauerstoff zu 5 verschiedenen Materien verbindbar; desgleichen 16 Schwefel mit 8, 16, 20 und 24 Sauerstoff und 36 Chlor mit 8, 24, 40 und 56 Sauerstoff.

Wenn sich 1 ℔ a mit 3 ℔ b verbindet, und 3 ℔ b mit 8 ℔ c, so mufs die Verbindung von a mit c (wenn sie mög-

*) Die Kriterien, welche zur Unterscheidung einer innigen eigenthümlichen Verbindung von einem Gemeng oder losen Gemisch zweier solcher Verbindungen dienen, bestehen vorzüglich in Folgendem:

a. Der Saturationspunct, der bei gröfserer Affinität fix ist, bestimmt zwei eigenthümliche Verbindungen, indem ich mir einmal a mit b und das andremal b mit a gesättigt denke.

b. Fast jede Verbindung, die sich rein krystallisiren läfst, kann als eine eigenthümliche angesehen werden. (Nur einige analog krystallisirende Körper scheinen sich miteinander in unendlich vielen Verhältnissen vereinigen, und so krystallisiren zu können).

c. Desgleichen jede Verbindung, von der sich darthun läfst, dafs sie als Ganzes irgend eine neue Verbindung eingeht.

d. Endlich jede Verbindung, die übrig bleibt, wenn durch die Affinität einer im Ueberschufs einwirkenden dritten Materie c, sie sey wägbar oder unwägbar, der Verbindung a b nur ein Theil von a oder von b entzogen wird. Schwefeleisen im Minimum durch Glühen des Schwefelkieses; antimonige Säure durch Glühen der Antimonsäure; Kohlenoxydgas durch Behandlung der Kohlensäure mit Eisen.

lich ist) erfolgen entweder in dem Verhältnisse von 1 ℔ zu 8 ℔, oder in einem solchen, wo entweder das 1 ℔ von a oder die 8 ℔ von b mit $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 oder 4 u. s. f. multiplicirt sind. Oder in einem allgemeinern Satze, wobei die griechischen Buchstaben die Gewichte bedeuten: Wenn sich a mit b verbindet in dem Gewichtsverhältnisse von $\alpha:\beta$; b mit c in dem Gewichtsverhältnisse von $\beta:\gamma$; c mit d im Gewichtsverhältnisse von $\gamma:\delta$; u. s. f. — so wird sich a mit b, mit c, mit d u. s. f. verbinden in dem Gewichtsverhältnisse von (1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 oder 4 etc.). α: (1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 oder 4 etc.). β: (1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 oder 4 etc.). γ: (1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 oder 4 etc.). δ etc. Die Gewichte, nach welchen sich die Stoffe vereinigen, stehen demnach unter einander in einer sehr genauen Beziehung, und man kann einem jeden Stoffe ein bestimmtes Gewicht beilegen, nach welchem er sich mit bestimmten Gewichten anderer Stoffe vereinigt. Da diese Gewichte nur relativ sind, so hat man das Gewicht irgend eines Stoffes als Einheit anzunehmen, und, von diesem Puncte ausgehend, die übrigen Gewichte zu berechnen. Entweder nimmt man das Gewicht des Wasserstoffes zur Einheit, weil dasselbe das kleinste ist, oder das des Sauerstoffes, weil dieser die häufigsten Verbindungen eingeht. Dies Gewicht ist das chemische Gewicht, Mischungsgewicht, Gewichtsverhältnifs, stöchiometrische Verhältnifs, die stöchiometrische Zahl, das chemische Aequivalent, das Atomgewicht u. s. w. Sämmtliche innige Verbindungen sind nach einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dafs 1 Mischungsgewicht des einen Stoffs mit $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$, 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5, 6, 7 oder mehr M.G. des andern vereinigt ist.

Man findet durch Versuche, dafs 100 Wasser aus 11,1 Wasserstoff auf 88,9 Sauerstoff bestehen; nun ist, wenn man das M.G. des Wasserstoffs zur Einheit annimmt, und sich denkt, im Wasser sey 1 M.G. Wasserstoff mit 1 M.G. Sauerstoff vereinigt, 11,1 : 88,9 = 1 : 8, und das M.G. des Sauerstoffs wäre = 8. — Ferner enthalten 100 Schwefelwasserstoffgas 5,9 Wasserstoff gegen

94,1 Schwefel; nun ist 5,9 : 94,1 = 1 : 16, und also beträgt unter den obigen Voraussetzungen das M.G. des Schwefels 16. Diese 16 Schwefel finden sich in der schwefligen Säure mit 2 . 8 = 16 Sauerstoff und in der Schwefelsäure mit 3 . 8 = 24 Sauerstoff vereinigt. — 104 Blei sind im Bleiglanz mit 16 Schwefel, im gelben Bleioxyd mit 8, im rothen mit 1 ½ . 8 = 12, im braunen mit 2 . 8 = 16 Sauerstoff vereinigt. — 14 Stickstoff bilden mit 8 Sauerstoff das Stickoxydul, mit 16 Sauerstoff das Stickoxyd, mit 24 Sauerstoff die untersalpetrige, mit 32 Sauerstoff die salpetrige und mit 40 Sauerstoff die Salpetersäure. Also ist 1 M.G. Blei mit 1, 1 ½ und 2 M.G. Sauerstoff, 1 M.G. Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 und 5 M.G. Sauerstoff vereinbar. — Wollte man das M.G. des Sauerstoffs zur Einheit oder = 100 annehmen, und darnach die oben angegebene Zusammensetzung des Wassers und Schwefelwasserstoffs berechnen, so wäre 88,9 : 11,1 = 100 : 12,5 (M.G. des Wasserstoffs); ferner 5,9 : 94,1 = 12,5 : 200 (M.G. des Schwefels); und dann enthielte die schwefelige Säure 200 Schwefel auf 200 Sauerstoff, die Schwefelsäure 200 Schwefel auf 300 Sauerstoff, der Bleiglanz 1300 Blei auf 200 Schwefel, die 3 Bleioxyde: 1300 Blei auf 100, 150 und 200 Sauerstoff, und es verbänden sich dann 175 Stickstoff mit 100, 200, 300, 400 u. 500 Sauerstoff*).

Die folgende Tafel giebt die Mischungsgewichte der einfachen Stoffe an, wie sie vorzüglich durch Berzelius's genaue Versuche bestimmt worden sind.

*) Ob im Wasser 1 M.G. Wasserstoff mit 1 Sauerstoff verbunden sey, oder mit 2 Sauerstoff, oder 2 Wasserstoff mit 1 Sauerstoff u. s. w., läfst sich nicht bestimmt entscheiden, obgleich die erste Ansicht die wahrscheinlichste ist; Berzelius und Davy haben sich jedoch für die letztere entschieden, so dafs, den Sauerstoff zu 100 gesetzt, diese 100 Sauerstoff mit 2 M.G. Wasserstoff, jedes zu 6,25 gesetzt, vereinigt sind. — Auch bei vielen andern Verbindungen lassen sich verschieden viele Mischungsgewichte annehmen, was allerdings verwirrt. Sobald man mit den Atomistikern annimmt, dafs das chemische Gewicht seinen Grund habe im absoluten Gewicht der Atome, dafs also, wenn ein Atom Wasserstoff 1 wiegt, ein Atom Sauerstoff 8 oder 16 wiege, dafs ferner die Stoffe sich nach einfachen Zahlen der Atome zu vereinigen suchen, so ist man genöthigt, viertel und halbe Mischungsgewichte (in der atomistischen Sprache Atome) für unzulässig zu halten, und z. B. beim rothen Bleioxyd anzunehmen, entweder es bestehe aus 2 Atomen Blei (das Atom zu 104 gesetzt) und 3 Atomen Sauerstoff (3 . 8 = 24) oder anzunehmen, das Atomgewicht des Bleies betrage 208, und dieses sey im gelben Bleioxyd mit 2 Atomen Sauerstoff (= 16), im rothen mit 3 Atomen (= 24) und im braunen mit 4 Atomen (= 32) Sauerstoff verbunden. Letzterer Ansicht giebt Berzelius den Vorzug, und wir finden defshalb, dafs auf der Columne D der folgenden Tabelle die Atomgewichte der Metalle im Verhältnifs zu denen des Sauerstoffs doppelt so grofs gesetzt sind, als es auf der Columne C und E der Fall ist.

Die Columne A enthält die Namen der einfachen Stoffe; die Columne B die Zeichen, welche BERZELIUS für dieselben gebraucht (nur bedeutet hier F nicht Fluorium, sondern Fluor; und dem Chrom mufste statt des blofsen Ch ein Chr gegeben werden, weil Ch jetzt Chlor bedeutet).

Die Columne C die Mischungsgewichte, wie sie für dieses Handbuch angenommen sind (vorzüglich nach BERZELIUS's Versuchen berechnet, jedoch so, dafs das M.G. des Wasserstoffs auf 1 gesetzt ist, dafs angenommen ist, im Wasser sey 1 M.G. Wasserstoff mit 1 M.G. Sauerstoff, und in der stärksten salzfähigen Basis, welche ein Metall mit Sauerstoff zu bilden vermag, sey 1 M.G. Metall mit 1 M.G. Sauerstoff vereinigt, und dafs die Brüche möglichst vermieden sind, indem es sich bei vielen Stoffen sehr auffallend zeigt, dafs ihr M.G. ein Multiplum nach einer ganzen Zahl vom M.G. des Wasserstoffs ist, und es also ein Naturgesetz seyn könnte, dafs sich mit dem M.G. des Wasserstoffs, als dem kleinsten von allen, die Mischungsgewichte aller übrigen Stoffe ohne Bruch theilen lassen.

Die Columne D giebt die von BERZELIUS angenommenen Atomgewichte, wobei der Sauerstoff auf 100 gesetzt ist, und im Wasser 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff, in den stärkern Salzbasen 1 Atom Metall auf 2 Atome Sauerstoff, und in Süfserde, Alaunerde, Zirkonerde, Kieselerde und Goldoxyd auf 1 Atom Metall 3 Atome Sauerstoff angenommen sind.

Die Columne E enthält die von THOMSON angenommenen Atomgewichte, theils auf die Versuche von BERZELIUS, theils auf eigene gegründet, wobei der Sauerstoff auf 1 gesetzt ist, und im Wasser 1 Atom Sauerstoff auf 1 Atom Wasserstoff, so wie in den stärkern Salzbasen 1 Atom Sauerstoff auf 1 Atom Metall angenommen ist. (Andere Verschiedenheiten rühren noch davon her, dafs in der Arsenik- und Phosphorsäure von BERZELIUS 5, von THOMSON 2 und in Columne C 2 1/2 Atome Sauerstoff angenommen sind.

Die Columne F enthält das specifische Gewicht der einfachen Stoffe in elastisch-flüssigem Zustande (als Gas oder Dampf), das des Wasserstoffgases = 1 gesetzt; und die Columne G dasselbe specifische Gewicht, das der Luft = 1,0000 gesetzt.

Mischungsgewichte der einfachen Stoffe und specifisches Gewicht der gasförmigen.

A	B	C	D	E	F	G
Sauerstoff	O	8	100	1,00	16	1,1024
Wasserstoff	H	1	6,2177	0,125	1	0,0689
Kohlenstoff	C	6	75,33	0,75	6?	0,4134?
Boron	B	16?	271,96	0,875?		
Phosphor	P	16	392,3	1,50		

A	B	C	D	E	F	G
Schwefel	S	16	201,16	2,00	16 ?	1,1024 ?
Selen	Se	40	495,91			
Iod	I	125	1566,7	15,625	125 ?	8,6125 ?
Chlor	Ch	35,4	442,65	4,50	35,4	2,4390
Fluor	F	18,6	233,79			
Stickstoff	A	14	177,26	1,75	14	0,9646
Kalium	K	39,2	979,83	5,00		
Natrium	Na	23,3	581,84	3,00		
Lithium	L	8	255,63			
Baryum	Ba	68,6	1713,86	8,75		
Strontium	Sr	44	1094,6	5,50		
Calcium	Ca	20,5	512,06	2,50		
Magnium	Mg	12	316,72	1,50		
Cerium	Ce	46	1149,44	5,75		
Yttrium	Y	32	805,14	4,00		
Glycium	Be	18	662,56	2,25		
Alumium	Al	9	342,33	1,25		
Zirconium	Zr	22,4	840,08	4,62 ?		
Silicium	Si	7,4	277,5	1,00		
Titan *	Ti	31	778,2	18,00 ?		
Tantal	Ta	184	2305,75	18,00		
Scheel	W	96	1207,69	12,00		
Molybdän	Mo	48	596,8	6,00		
Chrom	Chr	28	701,57	3,50		
Uran	U	217	5427,4	15,62		
Mangan	Mn	28	703,16	3,50		
Arsenik	As	37,6	940,77	4,75		
Antimon	Sb	64,5	1612,9	5,50		
Tellur	Te	32,2	806,45	4,00		
Wismuth	Bi	71	1773,8	9,00		
Zink	Zn	32,2	806,45	4,125		
Kadmium	Cd	56	1393,54	8,875		
Zinn	Sn	59	1470,58	7,25		
Blei	Pb	104	2589	13,00		
Eisen	Fe	28	678,43	3,50		
Kobalt	Co	29,5	738,0	3,625		
Nickel	Ni	29,5	739,57	3,75		
Kupfer	Cu	32	791,39	8,00		
Quecksilber	Hg	101	2531,6	25,00		
Silber	Ag	108	2703,21	13,75		
Gold	Au	66	2486,0	24,875		
Platin	Pl	48	1215,23	22,625		
Palladium	Pa	56	1407,5	7,00		
Rhodium	R	120	1500,1	15,00		
Iridium	Ir	?	?	6,00		
Osmium	Os	?	?	?		

* Bei der Uebersicht der Columne C ergeben sich einige merkwürdige Verhältnisse, welche ohne Zweifel mit dem innersten Wesen der Stoffe zusammenhängen. Setzt man z. B. den Sauerstoff = 1, so sind Phosphor und Schwefel = 2, Chlor beinahe = $4\frac{1}{2}$, Selen = 5 und Iod = $15\frac{1}{2}$, und diese Stoffe zeigen auch in ihren chemischen Verhältnissen viele Aehnlichkeit. Ad-

dirt man das M.G. des Kaliums zu dem des Lithiums und dividirt die Summe mit 2, so erhält man ziemlich genau das M.G. des Natriums, welches Metall auch in seinen chemischen Beziehungen zwischen die beiden genannten zu stehen kömmt. Desfsgleichen ist $\frac{1}{2}$ (M.G. des Baryums + M.G. des Calciums) = M.G. des Strontiums, und es verhält sich in vielen Hinsichten das Strontium zum Baryum und Calcium, wie das Natrium zum Kalium und Lithium. Auch ist $\frac{1}{4}$ (M.G. des Baryums + M.G. des Magniums) = M.G. des Calciums. — Alumium, Glycium, Yttrium und Cerium verhalten sich nahe wie 1, 2, $3\frac{1}{2}$ und 5. — Viele sich oft besonders ähnliche Metalle haben dasselbe, oder fast dasselbe, oder das doppelte und 4fache M.G., z. B. Molybdän, Platin und Scheel = 96, Tantal = 184; desfsgleichen Chrom, Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel = 28 bis 29, von welcher Zahl das M.G. des Kadmiums und Palladiums das doppelte = 56 und das M.G. des Uranes = 217 beinahe das 8fache ist. Titan, Tellur, Zink und Kupfer haben 31 bis 32; Antimon und Gold das Doppelte = 64 bis 66 u. s. w. Da die Mischungsgewichte bei genaueren Untersuchungen noch anders befunden werden können, als sie auf der Tabelle angegeben sind, so ist es möglich, dafs in der Folge einige dieser angedeuteten Uebereinstimmungen verschwinden, andere dagegen um so schärfer erscheinen werden.

Das Mischungsgewicht zusammengesetzter Körper wird gefunden durch Addiren der Mischungsgewichte ihrer Bestandtheile, und nach diesem Gewichte treten die zusammengesetzten Körper wieder in neue proportionirte Verbindungen.

Z. B. das M.G. des Wasserstoffs = 1 gesetzt, ist das M.G. des Wassers = 1 + 8 = 9, das des Schwefelwasserstoffs = 1 + 16 = 17, das der Schwefelsäure = 16 + 3 . 8 = 40, das des gelben Bleioxyds = 104 + 8 = 112, und das der Salpetersäure = 14 + 5 . 8 = 54. Auch vereinigen sich wirklich 112 Bleioxyd genau mit 40 Schwefelsäure oder mit 54 Salpetersäure. Wenn man zum Bleiglanz, einer Verbindung von 1 M.G. oder 104 Blei und 1 M.G. oder 16 Schwefel, soviel Sauerstoff fügt, dafs das Blei in Bleioxyd und der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so wird die gebildete Schwefelsäure genau hinreichen, um das gebildete Bleioxyd zu sättigen, ohne dafs eines dieser Erzeugnisse im Ueberschufs vorhanden wäre, weil nämlich 1 M.G. Blei 1 M.G. Bleioxyd liefert, und 1 M.G Schwefel 1 M.G Schwefelsäure und weil sich 1 M.G. Bleioxyd gerade mit 1 M.G. Schwefelsäure vereinigt. Wenn sich daher 2 sauerstoffhaltige Verbindungen miteinander nach bestimmten Verhältnissen vereinigen, so steht der Sauerstoff der einen zu dem der andern in einem einfachen Verhältnisse; die Schwefelsäure enthält z. B. 3mal, die Salpetersäure 5mal soviel Sauerstoff, als das mit ihr verbundene Bleioxyd.

Man kann alle proportionirte Verbindungen durch eine der algebraischen Bezeichnung ähnliche ausdrücken, indem man die in denselben enthaltenen Stoffe durch die auf der vorigen Tafel vorkommenden Zeichen angiebt, und durch Hinzufügen von Zahlen bezeichnet, wieviel Mischungsgewichte eines jeden Stoffs in der Verbindung enthalten sind. Ist dieses blofs nach 1 M.G. der Fall, so läfst man die 1 hinweg, indem man unter dem blofsen Zeichen schon die Einheit versteht. Hiernach wäre Wasser $= H + O$, Kohlensäure $= C + 2\ O$, Schwefelsäure $= S + 3\ O$, Salpetersäure $= A + 5\ O$, Bleioxyd $= Pb + O$, Schwefelblei $= Pb + S$ u. s. w. Treten 2 Verbindungen zu einer neuen zusammen, so kann man dieselben durch Klammern unterscheiden; hiernach wäre schwefelsaures Bleioxyd $= (Pb + O) + (S + 3\ O)$; doppelt-kohlensaures Kali (eine Verbindung von 1 M.G. Kaliumoxyd, 2 M.G. Kohlensäure und 1 M.G. Wasser) wäre $= (K + O) + 2\ (C + 2\ O) + (H + O)$. Da der Sauerstoff in so vielen Verbindungen enthalten ist, so kürzt Berzelius diese *chemische Formeln* dadurch bedeutend ab, dafs er blofs durch Puncte, welche über die Zeichen des andern Stoffes gesetzt werden, die Zahl der Sauerstoffatome bezeichnet, welche mit demselben verbunden sind. Auch läfst er zwischen den einfachen Stoffen und ihren einfachen Verbindungen die + Zeichen hinweg, und setzt die Zahl der Atome rechts in die Höhe, wie Exponenten, ohne dafs defshalb, wie bei den wirklichen algebraischen Zeichen, an eine Multiplication und an Exponenten gedacht werden darf. Da Berzelius zugleich das Atomgewicht des Wasserstoffs noch einmal so klein und das der Metalle meistens noch einmal so grofs annimmt, als es in diesem Werke der Fall ist, so lauten obige Beispiele, nach der Art von Berzelius ausgedrückt, folgendermaafsen: Wasser $= H^2\ O = Aq.$; Kohlensäure $= C\ O^2$ oder $= \ddot{C}$; Schwefelsäure $= S\ O^3$ oder $= \dddot{S}$; Bleioxyd $= \dot{P}b$; Schwefelblei $= Pb\ S^2$; schwefelsaures Bleioxyd $= \dot{P}b\ \dddot{S}^2$; doppelt-kohlensaures Kali $= \ddot{K}\ddot{C}^4 + 2\ Aq.$ Bischof schlägt vor, durch Puncte, welche man unter das Zeichen eines Stoffes macht, anzuzeigen, mit wieviel M.G. Wasserstoff er verbunden ist. So wäre $\underset{\cdots}{A}$ = Ammoniak, d. h. einer Verbindung von 1 M.G. Stickstoff mit 3 M.G. Wasserstoff.

Ist die chemische Formel einer Verbindung gegeben, so läfst sich hieraus ohne Mühe ihre Zusammensetzung in 100 Theilen berechnen. Z. B. schwefelsaures Bleioxyd ist $= (Pb + O) + (S + 3\ O)$; Pb ist nach Columne B $= 104$, $O = 8$, also $Pb + O = 112$. S ist $= 16$ und $3\ O = 24$, also $S + 3\ O = 40$; 112 $Pb + O$ bilden mit 40 $S + 3\ O$ 152 schwefelsaures Bleioxyd; enthalten nun 152 Theile 112 Bleioxyd und 40 Schwefelsäure, so enthalten 100 Theile 73,7 Bleioxyd und 26,3 Schwefelsäure; oder, da 152 Theile enthalten 104 Blei, 16 Schwefel

und 8 + 24 = 32 Sauerstoff, so werden 100 Theile enthalten 68,4 Blei, 10,5 Schwefel und 21,1 Sauerstoff. — Weiſs man umgekehrt, wieviel die Bestandtheile einer gegebenen Verbindung in einem gewissen Gewicht, z. B. in 100 Theilen betragen, und will man erfahren, nach welcher Zahl der Mischungsgewichte dieselben vereinigt sind, so dividire man das relative Gewicht der Bestandtheile mit ihrem Mischungsgewicht; die so erhaltenen Quotienten werden gegen einander in demselben Verhältnisse stehen, wie die Zahlen der Mischungsgewichte. Enthält z. B. der Schwefelkies in 100 Theilen 46,7 Eisen und 53,3 Schwefel, so dividirt man 46,7 mit 28 (M.G. des Eisens) und 53,3 mit 16 (M.G. des Schwefels). Die Quotienten 1668 und 3331 verhalten sich = 1 : 2, und es ist demnach im Schwefelkies 1 M.G. Eisen mit 2 M.G. Schwefel vereinigt.

Wird eine Verbindung von 1 M.G. a und 1 M.G. b zusammengebracht mit einer Verbindung von 1 M.G. c und 1 M.G. d, und vereinigt sich hierbei a mit c und b mit d, so kömmt auf a genau die angemessene Menge von c und auf b eine angemessene Menge von d, so daſs von keiner dieser 4 Materien ein Theil unverbunden übrig bleibt, weil nämlich jedes M.G. der einen Materie ein M.G. der andern vorfindet.

So liefert 1 M.G. Bleioxyd = 104 Blei + 8 Sauerstoff mit 1 M.G. Schwefelwasserstoff = 16 Schwefel + 1 Wasserstoff genau 120 Schwefelblei und 9 Wasser, weil sich mit 104 Blei gerade 16 Schwefel, und mit 8 Sauerstoff gerade 1 Wasserstoff vereinigen. Diese Thatsache wurde schon von Richter bei der wechselseitigen Zersetzung zweier Salze (deren jedes aus einer Säure und einer Salzbasis besteht) aufgefunden, und als sein *Neutralitätsgesetz* aufgestellt. — Ueber Wollaston's *Aequivalentenscale* oder *chemischen Rechenstab*, welcher die Berechnung der in einer gegebenen Menge einer Verbindung enthaltenen Bestandtheile, so wie der zur Hervorbringung oder Aufhebung derselben nöthigen Menge eines andern Stoffes durch die Regel de tri überflüssig macht, s. Wollaston (Thoms. Ann. 4, 176; auch Schw. 14, 126 u. 500).

Mischungsgewicht einiger Verbindungen und specifisches Gewicht derselben im elastisch-flüssigen Zustande.

Namen der Verbindung.	Zeichen der Verbindung.	M.G., das des Wasserstoffs = 1 gesetzt.	Spec. Gew. das d. Wasserstoffgases = 1 gesetzt.	Spec. Gew. das der Luft = 1,0000 gesetzt.
Wasser	H + O	9	9	0,6201
Kohlenoxyd	C + O	14	14	0,9646
Kohlensäure	C + 2 O	22	22	1,5158
Oelerzeugendes Gas	C + H	7	14	0,9646
Kohlenwasserstoffgas	C + 2 H	8	8	0,5512
Boraxsäure	B + 6 O	64		
Phosphorsäure	P + 2½ O	36		
Schweflige Säure	S + 2 O	32	32	2,2048
Schwefelsäure	S + 3 O	40		
Hydriodsäure	I + H	126	63	4,3407
Salzsäure	Ch + H	36,4	18,2	1,2539
Stickoxydul	A + O	22	22	1,5158
Stickoxyd	A + 2 O	30	15	1,0335
Untersalpetrige Säure	A + 3 O	38		
Salpetrige Säure	A + 4 O	46		
Salpetersäure	A + 5 O	54		
Ammoniak	A + 3 H	17	8,5	0,5857
Cyan	A + 2 C	26	26	1,7914
Blausäure	A + 2 C + H	27	13,5	0,9302

Das Mischungsgewicht der Stoffe scheint in keiner bestimmten Beziehung zu ihrem specifischen Gewichte zu stehen, so lange sie sich im festen oder tropfbar-flüssigen Zustande befinden.

Erwägt man, daſs sich die festen und tropfbar-flüssigen Körper beim Erwärmen ungleich stark ausdehnen, daſs also z. B., da sich Wasser beim Erwärmen weniger ausdehnt, als Schwefelsäure, bei einer höhern Temperatur das Gewichtsverhältniſs von 1 Maaſs Wasser zu 1 Maaſs Schwefelsäure ein anderes seyn muſs als in niederer, und daſs sich nicht angeben läſst, bei welcher Temperatur man das specifische Gewicht der Materien mit ihrem Mischungsgewicht zu vergleichen hat, so ergibt sich, daſs gar kein festes Verhältniſs möglich ist. Meinecke's Versuch, auch hier eine Beziehung zu finden, beruht auf gewagten Hypothesen; und eben so wenig kann die Tabelle von Frere de Montizon (*Ann. Chim. Phys. 7, 7*) etwas beweisen.

Dagegen steht das Mischungsgewicht der Stoffe in einem einfachen Zusammenhange mit ihrem spec. Gewichte, wenn sie elastisch-flüssigen Zustand (dampfförmigen oder luftförmigen) besitzen. Ist nämlich das M.G. eines Stoffes a (er

sey einfach oder zusammengesetzt) = α und das M.G. eines Stoffes b = β, und man hat von a bei irgend einer Temperatur und äufserem Drucke ein Maafs Dampf oder Luft, welches α Grane wiegt, so wird ein eben so grofses Maafs Dampf oder Luft von b bei derselben Temperatur und demselben äufseren Drucke entweder wiegen β Grane, oder 2 oder 4. β Grane. Es lassen sich demnach alle elastische Flüssigkeiten in 3 Classen theilen, je nach der Menge von Mischungsgewichten, die sie bei gleichem Umfang enthalten, oder je nach der verschiedenen Ausdehnung bei gleicher Anzahl von Mischungsgewichten. Diese Ausdehnung ist eine einfache, 2fache oder 4fache.

1. *Einfache* haben das Sauerstoffgas und das ölerzeugende Gas.

2. *Zweifache:* Das Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, kohlensaure, Kohlenwasserstoff-, schwefligsaure, hydrothionsaure, Chlor-, Phosgen-, Stick-, Stickoxydul- und Cyangas; desgleichen der Dampf des Wassers, Schwefels und Iods. Nach einem Analogie-Schlusse gehört hierher auch der Dampf des Kohlenstoffs und vieler Metalle, wenn man gleich denselben nicht erzeugen, oder wenigstens nicht sein spec. Gewicht bestimmen kann.

3. Eine *vierfache* Ausdehnung zeigt das hydriodsaure, salzsaure, Stickoxyd- und Ammoniakgas und der Blausäuredampf.

Die Vergleichung der auf den 2 vorhergehenden Tafeln bemerkten Mischungs- und specifischen Gewichte der einfachen und zusammengesetzten Stoffe wird dieses anschaulicher machen.

Da sich die Stoffe nach einfachen Verhältnissen der Mischungsgewichte vereinigen, und da in ihrem elastisch-flüssigen Zustande ihr M.G. in einem einfachen Verhältnisse zu ihrem spec. Gewichte steht, so folgt, dafs sich die elastisch-flüssigen Stoffe auch nach einfachen Verhältnissen des Raums vereinigen müssen. Wenn sich 2 elastische Flüssigkeiten von derselben Classe zu gleichen Mischungsgewichten vereinigen, so müssen sie sich auch nach gleichen Maafsen vereinigen;

dagegen wird sich ein Maafs einer elastischen Flüssigkeit der ersten Classe mit 2 Maafsen der zweiten und 4 Maafsen der dritten vereinigen, wenn die Verbindung nach gleichen Mischungsgewichten statt hat.

Die Maafsverhältnisse, nach welchen die Verbindung von 2 elastisch-flüssigen Stoffen erfolgt, sind folgende: Es verbindet sich 1 Maafs des einen mit 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, $3\frac{1}{2}$ und 4 Maafsen des andern.

c. Die *Qualitätsänderung*, welche 2 Materien bei ihrer chemischen Verbindung erleiden, ist im Ganzen um so beträchtlicher, je gröfser ihre wechselseitige Affinität, und je verschiedenartiger sie sind. In den innigen Verbindungen sind daher die Bestandtheile viel schwieriger zu erkennen, Schwefel im Zinnober, als in den losen, Wasser im Salzwasser.

α. Der *Aggregatzustand* der Verbindung weicht häufig von dem der Bestandtheile ab.

I) Die Verbindung ist *fest*, und zwar gebildet: 1) aus 2 festen Körpern, die entweder in diesem Zustande kalt auf einander wirkten, Kalk und Kleesäure; oder in der Hitze, ohne dabei flüssig zu werden; oder die durch Hitze in den tropfbar- oder elastisch-flüssigen Zustand übergeführt wurden; hierher gehört die *Cämentation des Eisens mit Kohle* und die *Auflösung auf trockenem Wege, Zusammenschmelzung*, wie Blei mit Schwefel; — 2) aus einem festen und einem liquiden, Kalk und Wasser; — 3) aus 1 festen und 1 elastisch-flüssigen Stoffe, *Absorption, Verschluckung*, Phosphor und Sauerstoffgas; — 4) aus 2 elastisch-flüssigen Stoffen, *Verdichtung, Condensation*, salzsaures Gas und Ammoniakgas.

II) Die Verbindung ist *tropfbar-flüssig*, und zwar gebildet: 1) aus 2 festen Stoffen, Salz und Eis; — 2) aus 1 festen und 1 bei gewöhnlicher oder etwas höherer Temperatur flüssigen Stoffe, *Auflösung auf nassem Wege*, Zucker und Wasser; — 3) aus 2 tropfbar-flüssigen Stoffen, *Mischung im engsten Sinne*, Wasser und Weingeist; — 4) aus 1 festen und 1 elastisch-flüssigen Stoffe, *Absorption*, Antimon und Chlorgas; — 5) aus 1 tropfbar-flüssigen und 1 elastisch-flüssigen Stoffe,

Absorption, Wasser und salzsaures Gas. — 6) aus 2 elastisch-flüssigen Stoffen, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

III) Die Verbindung ist *elastisch-flüssig*. Diese Form kann nicht aus bloſsen festen oder tropfbar-flüssigen Materien hervorgebracht werden, sondern erfordert immer wenigstens *einen* elastisch-flüssigen Bestandtheil, der in Verbindung mit einem festen, Sauerstoffgas und Kohle, oder einem andern elastisch-flüssigen Stoffe, Chlor- und Wasserstoffgas, eine elastisch-flüssige Vereinigung eingeht.

Sind von den unzerlegten Stoffen einige zusammengesetzt, so müssen dieses vorzugsweise die festen seyn; denn da sich aus 2 festen Stoffen keine Gasart zusammensetzen läſst, wohl aber aus der Verbindung luftartiger Stoffe liquide und feste Verbindungen hervorgehen, so müssen die luftartigen Stoffe die ursprünglicheren seyn; oder: je weniger zusammengesetzt die wägbare Materie noch ist, eine um so gröſsere Affinität äuſsert sie gegen die Wärme.

β. Die *Krystallform* der neuen Verbindung weicht häufig von der der Bestandtheile ab. Nach welchen Gesetzen diese Formänderungen statt haben, ist bis auf einige von Beudant und Mitscherlich entdeckte Thatsachen noch im tiefen Dunkel.

Aus den Versuchen des Letztern läſst sich Folgendes ableiten: Wenn 2 Stoffe a und b von einerlei Krystallform sich mit dem Stoffe c nach derselben Zahl der Mischungsgewichte verbinden, so hat auch die Verbindung a c dieselbe Form, wie die Verbindung b c. Wenn sich ferner ein Stoff d mit a c vereinigt, so erzeugt sich dieselbe Form, als wenn sich d mit b c nach demselben Verhältnisse vereinigt. So haben wahrscheinlich Phosphor und Arsenik dieselbe Krystallform; beide vereinigen sich mit $1\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff zu phosphoriger und arseniger, mit $2\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff zu Phosphor- und Arseniksäure. Wahrscheinlich kömmt der phosphorigen und arsenigen, und wieder der Phosphor- und Arseniksäure einerlei Krystallform zu. Thatsache ist, daſs einerlei Krystallform haben, sobald sie entweder beide wasserfrei sind, oder beide eine gleiche Zahl Mischungsgewichte Wasser enthalten: Einfach-phosphorsaures und einfach-arseniksaures Ammoniak; einfach-phosphors. und arseniks. Kali; einfach-phosphors. und arseniks. Natron; einfach-phosphors. und arseniks. Bleioxyd; einfach-phosphors. und arseniks. Natronammoniak; einfach-phosphors. und arseniks. Natronkali; doppelt phosphors. und arseniks. Ammoniak; doppelt-phosphors. und arseniks. Kali; doppelt-phosphors. und arseniks. Natron; doppelt-phosphors. und arseniks. Baryt.

So ist es wahrscheinlich, dafs Calcium, Magnium, Mangan, Kobalt, Zink, Eisen, Nickel und Kupfer, und wieder ihre Verbindungen mit 1 M.G. Sauerstoff zu Kalk, Bittererde, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Nickel- und Kupferoxyd einerlei Krystallform haben, mit wenigstens nur schwach abweichenden Winkeln. Denn die natürlichen Verbindungen des Kalkes, der Bittererde, des Zinkoxyds und des Eisen- und Manganoxyduls mit Kohlensäure zu Kalkspath, Bitterspath, Zinkspath, Eisenspath, Manganspath, gehören sämmtlich dem 3 und 3gliedrigen Systeme mit kaum etwas abweichenden Winkeln an. Es zeigen ferner einerlei, wenig in den Winkeln abweichende Form das schwefelsaure Manganoxydul, und das schwefelsaure Kupferoxyd, welche 5 M.Gewichte Krystallwasser enthalten *), — dann wieder eine andere Form das schwefelsaure Kobaltoxyd, das schwefelsaure Eisenoxydul, das schwefelsaure Eisenoxydul-Zinkoxyd, das schwefelsaure Eisenoxydul-Kupferoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd-Zinkoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd-Nickeloxyd, die schwefelsaure Kupferoxyd-Bittererde, das schwefelsaure Manganoxydul-Zinkoxyd, die schwefelsaure Manganoxydul-Bittererde, und einige andere Doppelsalze, sofern sie alle 6 M.G. Wasser enthalten, — und endlich wieder eine besondere Form die schwefelsaure Bittererde, das schwefelsaure Zinkoxyd und das schwefelsaure Nickeloxyd, welche sämmtlich 7 M.G. Wasser in ihre Krystalle aufgenommen haben. Hier ist also durch das in verschiedenen Verhältnissen hinzutretende Wasser die Krystallform der schwefelsauren Salze geändert; enthalten die Krystalle 5 M.G. Wasser, so haben sie die Form des Kupfervitriols, bei 6 M.G. die des Eisenvitriols, bei 7 M.G. die des Bittersalzes. Auch bildet die Bittererde im Spinell ein regelmäfsiges Oktaeder mit der Alaunerde, wie das Zinkoxyd im Gahnit.

Aufser dieser, 8 Oxyde von vermuthlich einerlei Krystallform enthaltenden Classe hat Mitscherlich früher noch folgende Classen festgesetzt: 1) Kali, welches mit Säuren dieselben Formen erzeugt, wie Ammoniak, zu dem noch 2 M.G. Wasser treten; 2) Natron; 3) Baryt, Strontian und Bleioxyd, welche, mit Schwefelsäure zu Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol verbunden, Krystalle von demselben System und fast gleichen Winkeln bilden; 4) Titanoxyd und Zinnoxyd; 5) Alaunerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxydul; 6) Kieselerde; 7) Quecksilberoxydul; 8) Silberoxyd; 9) Manganhyperoxyd. Die Verbindungen von Oxyden derselben Classe mit Säuren haben bei gleichen M.G. Krystallwasser

*) Beudant bemerkt hiergegen, dafs die Winkel des schwefelsauren Kupfers und Mangans um 10° differiren; und Bernhardi, welcher die Aehnlichkeit dieser Salze vom beträchtlichen Wassergehalte, als dem formenden Princip ableitet, dafs obige beide Salze zwar dieselbe Grundform, aber verschiedene secundäre Flächen besitzen.

dieselbe Form, so wie sie auch häufig fast in jedem Verhältnisse miteinander einbar und krystallisirbar sind (Ausnahme von dem Gesetze, dafs die Krystalle bestimmte Verhältnisse enthalten; hier ist nämlich das eine Oxyd vollständiger Stellvertreter des andern). Die Verbindungen von Oxyden verschiedener Classen mit derselben Säure liefern, auch bei gleichem Gehalt an Krystallwasser, verschiedene Formen, und die Salze, welche 2 Oxyde von verschiedenen Classen mit derselben Säure geben, lassen sich blofs nach einem bestimmten Verhältnisse miteinander zu Krystallen verbinden. So krystallisiren die 8 schwefelsauren Oxyde der ersten Classe, mit Ausnahme des Kalkes, mit schwefelsaurem Ammoniak und wieder mit schwefelsaurem Kali nur in dem einzigen Verhältnisse, dafs auf 1 M.G. eines der 7 Oxyde 1 M.G. Ammoniak oder Kali und 2 M.G. Schwefelsäure kommen; die ammoniakhaltenden Salze enthalten aufserdem 8, die kalihaltenden 6 M.G. Wasser, und alle 13 Doppelsalze, die sich auf diese Weise erzeugen lassen, haben ganz dieselbe Krystallform. So liefert schwefelsaure Alaunerde mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak, und mit Krystallwasser den Alaun; ganz entsprechende oktaedrische Salze entstehen, wenn die schwefelsaure Alaunerde durch schwefelsaures Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxydul vertreten wird.

Mitscherlich nennt diejenigen Stoffe, welche sich in ihren Verbindungen ohne bedeutende Aenderung der Krystallform vertreten können, *isomorphe.* Dafs bei einem solchen wechselseitigen Vertreten dennoch einige Winkelverschiedenheit eintritt, sobald die Krystalle nicht zum regulären Systeme gehören, leitet er von der verschieden grofsen Anziehung ab, die dieser oder jener isomorphe Stoff äufsert. (Atomistisch betrachtet, könnte auch die verschiedene Gröfse der Atome Einflufs haben). Nach Mitscherlich kann eine und dieselbe, einfache oder zusammengesetzte Materie Formen annehmen, welche 2 verschiedenen Krystallsystemen angehören und nicht auf einander zurückführbar sind. So krystallisirt der geschmolzene Schwefel nach ihm beim Erkalten in Säulen, die dem 2 und 1gliedrigen Systeme angehören, während der natürliche Schwefel in, dem 2 und 2gliedrigen Systeme angehörenden, rhombischen Oktaedern erscheint; das doppelt-phosphorsaure Natron lieferte ihm zweierlei Krystalle, die zwar beide dem 2 und 2gliedrigen Systeme angehören, aber mit nicht auf einander zurückführbaren Winkeln. In der Natur vorkommende Belege findet Mitscherlich im Kalkspath und Arragonit und im Schwefelkies und Wasserkies. Er folgert hieraus, dafs die Krystallform nicht blofs von der chemischen Natur abhänge, sondern auch von der Lage der Atome gegen einander, dafs wahrscheinlich Baryt, Strontian und Bleioxyd mit den Oxyden der ersten Classe isomorph seyen, da sie alle eine gleiche Atomzahl Sauerstoff enthalten; dafs aber bei ihnen die wechselseitige Lage der Atome eine andere sey; im Arragonit nehmen die

Atome des zu der ersten Classe gehörenden Kalks die bei den Atomen des Baryts, Strontians und Bleioxyds statt findende Lage an, und dadurch erhalte der kohlensaure Kalk im Arragonit dieselbe Krystallform, wie der kohlensaure Baryt, Strontian und Bleioxyd besitzen. Aus diesen Betrachtungen zieht er folgenden Schlufs: *Die gleiche Zahl von Atomen, auf dieselbe Weise vereinigt, bewirkt dieselbe Krystallform; dieselbe ist unabhängig von der chemischen Natur der Atome; blofs die Zahl und die wechselseitige Lage derselben bestimmt sie.* — Die wenigen Erfahrungen, welche wir bis jetzt haben, berechtigen noch nicht zu einem solchen Schlusse. Die chemische Verschiedenheit des Kalkspaths und Arragonits (welcher letztere neben dem kohlensauren Kalk etwas kohlensauren Strontian hält) ist durch Stromeyer auf das Ueberzeugendste bewiesen worden, nachdem viele geschickte Chemiker, wie Thénard, vor ihm vergeblich gesucht hatten, irgend einen Unterschied aufzufinden; so möchte sich vielleicht auch dereinst die verschiedene chemische Natur des Wasserkieses und Schwefelkieses erweisen lassen. Auf der andern Seite gibt es hunderte von Beispielen, wo 2 Verbindungen, welche dieselbe Anzahl Atome enthalten, eine verschiedene Form besitzen. Dieses läfst sich freilich nach obigem Satze daraus erklären, dafs die Atome bald diese bald jene Lage gegen einander annehmen und dadurch eine verschiedene Gestalt zu Wege bringen. Allein wenn man dieser Lage der Atome einen solchen ausgedehnten Spielraum lassen will, so könnte man obigen Satz noch kürzer fassen, und allgemein sagen: *Die Form einer einfachen oder zusammengesetzten Substanz hängt von der wechselseitigen Lage ihrer Atome ab;* und mit dieser Hypothese wäre alle weitere Nachforschung über die Ursache der Krystallform abgeschnitten.

Bernhardi glaubt in Hinsicht der Krystallbildung einen polarischen Gegensatz annehmen zu müssen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff einerseits = + und zwischen Stickstoff andrerseits = —. Die in allen drei Stoffen herrschenden Kräfte suchen Krystalle zu erzeugen, die nicht dem regulären Systeme angehören; hat sich jedoch die +Kraft des Sauerstoffs oder Wasserstoffs mit der —Kraft des Stickstoffs mehr oder weniger ausgeglichen, so entstehen reguläre Krystalle. Als solche Verbindungen betrachtet Bernhardi hypothetischer Weise die bis jetzt unzerlegten Metalle. Tritt zu diesen Metallen eine gröfsere Menge von Sauerstoff, so verlieren sie, wie das Eisen im Eisenoxyd, durch das Vorherrschen der +Kraft die reguläre Form u. s. w. Die weitere Auseinandersetzung dieser, wenn schon geistreichen, doch allzu hypothetischen Ansicht, scheint nicht dem Zweck dieses Handbuchs angemessen.

γ. *Dichtigkeit* des Gemisches.

1) Nur in wenigen Fällen, bei Gasarten, hält sie genau das Mittel von den Dichtigkeiten der Bestandtheile, so dafs

also der Umfang der 2 Stoffe bei ihrer Vereinigung nicht geändert wird.

II) In den meisten Fällen wird die Dichtigkeit vergrößsert, der Umfang vermindert, und zwar bei Verbindungen elastischer Flüssigkeiten, wenn die neue Verbindung wieder elastisch-flüssig ist, in einem vom Umfange der Bestandtheile abhängenden Verhältnisse, so daſs dieser Umfang 1) um $^1/_3$ vermindert wird (bei der Verbindung von 1 Maaſs des einen Gases mit 2 des andern), — oder 2) um $^1/_2$ (bei der Verbindung von 1 mit 1 Maaſs, deſsgleichen von 1 Maaſs mit 3 Maaſsen), — oder 3) um $^2/_3$ (bei der Verbindung von 1 Maaſs mit 2 Maaſsen), — oder 4) um $^3/_4$ (bei der Verbindung von 1 Maaſs mit 1 Maaſs).

Es verbindet sich

1,0 Maaſs	mit Maaſs	zu Maaſs
Chlorgas	1,0 Wasserstoffgas	2,0 salzsaurem Gas. I)
Stickgas	1,0 Sauerstoffgas	2,0 Salpetergas. I)
— —	0,5 — —	1,0 oxydirtem Stickgas. II) 1)
Wasserstoffgas	0,5 — —	1,0 Wasserdampf. II) 1)
Kohlenoxydgas	0,5 — —	1,0 kohlensaurem Gas. II) 1)
Stickgas	3,0 Wasserstoffgas	2,0 Ammoniakgas. II) 2)
Schwefeldampf	1,0 — —	1,0 hydrothions. Gas. II) 2)
Kohlenstoffdampf?	2,0 — —	1,0 Kohlenwasserstoffgas. II) 3)
— —	1,0 — —	0,5 ölbildendem Gas. II) 4)

Bei Verbindungen liquider und fester Stoffe scheint die Umfangsverminderung in keinem bestimmten Verhältnisse zum Umfang der Bestandtheile zu stehen.

III) In seltenen Fällen wird die Dichtigkeit vermindert, der Umfang vergröſsert. Verbindung des Schwefels mit mehreren Metallen, des Kupfers mit Silber u. s. w.

δ. *Lichtverhältnisse.* 2 undurchsichtige Stoffe liefern immer eine undurchsichtige, 2 durchsichtige immer eine durchsichtige Verbindung. Warum bei der Verbindung durchsichtiger Körper mit undurchsichtigen bald durchsichtige (Schwefel und Arsenik), bald undurchsichtige (Schwefel und Blei) Verbindungen entstehen, ist nicht erklärt. Trübheit kömmt keiner chemischen Verbindung zu, ist ein Beweis von Mengung. — Die lichtbrechende Kraft der Verbindungen scheint besonders mit ihrem Gehalt an Sauerstoff abzunehmen. —

Das Entstehen oder Verschwinden von Farben bei der Verbindung von 2 Stoffen (Schwefel und Quecksilber zu Zinnober) ist nicht erklärt.

ε. Auch in *chemischen* und *physiologischen Verhältnissen* weicht die neue Verbindung oft sehr von ihren Bestandtheilen ab. (Die Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff zu Schwefelsäure geht ganz andere Verbindungen ein, als Schwefel und Sauerstoff für sich; sie schmeckt sehr sauer u. s. w.). Hierher gehört die *Neutralisation.* Werden nämlich 2 Körper vereinigt, die sich in chemischen und physiologischen Verhältnissen, wie im Geschmack entgegengesetzt sind, so heben sich ihre entgegengesetzten Eigenschaften mehr oder weniger vollständig auf, die Stoffe neutralisiren sich, es entsteht ein mehr neutrales Drittes, und es ist Neutralität, chemisches Gleichgewicht, chemische Indifferenz eingetreten. Diese Neutralisation ist bei einem gewissen Verhältnisse beider Stoffe gegen einander am vollständigsten, und der Punct, bei welchem diese Aufhebung der entgegengesetzten Eigenschaften am vollständigsten statt findet, ist der *Neutralisationspunct.* Dieser Ausdruck wird beinahe ausschliefslich für die Verbindung der Säuren mit den salzfähigen Basen angewendet. Salzsäure und Ammoniak. Fügt man zu einer neutralen Verbindung von a und b noch mehr b, und dasselbe wird von a b aufgenommen, so sind in der neuen Verbindung a b b die Eigenschaften von b nicht mehr so vollständig aufgehoben, es ist eine *Uebersättigung* von a eingetreten, und ein *Vorwalten, Vorschlagen* oder *Ueberschufs* von b. Einfach- und doppelt-schwefelsaures Kali.

d. Bei den Verbindungen wägbarer Stoffe erfolgt häufig *Entwicklung* oder *Verschluckung unwägbarer Flüssigkeiten;* in den meisten Fällen entwickelt sich Wärme (Kalk und Wasser), in einigen Licht (brennbare Körper und Sauerstoff) und Electricität; in andern, nicht durch beträchtliche Affinität bewirkten, entsteht Erkältung durch Wärmeverschluckung (Salz und Wasser). s. diese Imponderabilien.

III. *Aufhebung chemischer Verbindungen.*

Die Aufhebung einer chemischen Verbindung ist die *Zersetzung, Decomposition.* Die sich hierbei als heterogen darstellenden Materien sind die *Zersetzungsproducte* im weitern Sinne.

A. *Bedingungen der Zersetzung.*

Soll die Zersetzung eintreten, so müssen der Affinität, welche die 2 Stoffe zusammenhält, eine oder mehrere Kräfte entgegen wirken, welche das Uebergewicht erhalten. Diese Kräfte sind theils mechanische, theils die Lebenskraft, theils eine gröfsere Affinität.

a. *Mechanische Gewalt* kann nur Verbindungen wägbarer Stoffe mit unwägbaren aufheben. Wasserdämpfe werden durch Druck in liquides Wasser und Wärme zersetzt; durch Reiben entwickelt sich Licht und Electricität. Chemische Verbindungen wägbarer Materien widerstehen aller Trennung durch mechanische Gewalt. Die Zersetzung des Bleiamalgames durch Druck ist nur scheinbar.

b. Auch scheint die *Schwerkraft* aus einer tropfbar-flüssigen Verbindung den specifisch-schwereren Stoff nicht gerade nach unten zu ziehen. Die Angaben, nach welchen die tiefern Schichten von Salzwasser und wässrigem Weingeist schwerer seyn sollen, als die obern, lassen noch andere Erklärungen zu, da die Versuche nicht mit hinlänglicher Vorsicht angestellt wurden.

c. Die *Cohäsion* eines festen in einer tropfbaren Flüssigkeit gelösten Körpers hebt oft die chemische Verbindung wenigstens zum Theil auf. Das Bestreben eines festen Körpers, sich zu gröfsern Massen zu vereinigen, mufs seinem Bestreben, sich im Auflösungsmittel zu verbreiten, bis auf einen gewissen Punct entgegenwirken. Da die Cohäsion bei erhöhter Temperatur abnimmt, so zeigen sich fast alle feste Stoffe in der Hitze in gröfserer Menge in tropfbaren Flüssigkeiten löslich, als in der Kälte; (Ausnahme macht der Kalk und der citronensaure Kalk); wenn daher eine in der Wärme gesättigte Auflösung erkaltet, so wird die Cohäsion des festen Körpers

zunehmen, und er wird sich wenigstens zum Theil wieder abscheiden. *Freiwillige oder falsche Niederschlagung, Praecipitatio spontanea.* Salpeter in Wasser, Campher in Weingeist, Wasser in Weingeist u. s. w. Diese Abscheidung ist den S. 12 angegebenen Anomalien unterworfen. Essigsäure, welche nur 0,1 Wasser hielt, zerfiel, als sie PERKINS (*Schw. 39, 361*) einem Drucke von 1100 Atmosphären aussetzte, in $^7/_8$ krystallinische Säure und $^1/_8$ schwach-saure Flüssigkeit. Demgemäfs scheint der verstärkte Druck, gleich der Erkältung, die Cohäsion zu vermehren und dadurch Trennung zu bewirken.

d. Mittelst der *Lebenskraft* werden die den Thieren und Pflanzen als Nahrung dargebotenen Verbindungen mannigfach zersetzt, und in Verbindungen übergeführt, die sich nicht aufserhalb der lebenden organischen Körper erzeugen.

e. Die Verbindung zweier Stoffe kann durch eine oder mehrere *überwiegende Affinitäten* getrennt werden, wenn zu dieser Verbindung einer oder mehrere mit Affinitäten begabte Stoffe hinzutreten. Man unterscheidet hierbei die zu zersetzende Verbindung von dem zersetzenden Körper, welcher letztere jedoch ebenfalls zugleich von ersterer zersetzt werden kann, wenn er zusammengesetzter Natur ist. Die Affinitäten, welche die früher bestehenden Verbindungen zusammenzuhalten suchen, nennt man die *ruhenden, Affinitates quiescentes,* zum Gegensatz gegen die *trennenden* Affinitäten, *Affinitates divellentes,* worunter man diejenigen versteht, welche die früheren Verbindungen aufzuheben und neue zu erzeugen streben. Solche trennende Affinitäten belegte man vorzugsweise mit dem Namen der Attractio *electiva, Wahl*anziehung, *Wahl*verwandtschaft, weil hierbei ein oder mehrere Stoffe zwischen andern zu wählen haben, und sich denjenigen aneignen, gegen welchen sie die gröfste Affinität haben.

α. Trennung zweier wägbarer Stoffe durch hinzutretende unwägbare.

Sind 2 ponderable Stoffe a und b miteinander verbunden, so kann ein mit einer gewissen Intensität hinzukommender imponderabler Stoff sich mit b zu einem neuen Ganzen verbinden, und a abscheiden. Trennung des Goldoxydes in Gold und Sauerstoffgas durch Licht; Trennung des Salzwassers in

Salz und Wasserdampf, der Kreide in Kalk und kohlensaures Gas durch Wärme. Oder es treten zu der Verbindung ab zwei imponderable Stoffe, von denen sich der eine mit a, der andere mit b vereinigt. So kann man wenigstens die Zerlegung des Wassers in Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch die Einwirkung der beiden Elektricitäten erklären.

Die durch die Wärme hervorgebrachten Trennungen der ponderablen Stoffe werden häufig aus ihrer verschieden grofsen Elasticität, Neigung zum elastisch-flüssigen Zustand erklärt. Diese ist aber, mit andern Worten, ihre verschieden grofse Affinität gegen die Wärme, da alle elastische Flüssigkeiten aus Wärme und einem wägbaren Stoffe zusammengesetzt sind.

Man wirkt der trennenden Einwirkung der Wärme entgegen a) durch Verminderung ihrer Intensität, durch Erkältung und b) durch Vermehrung des äufsern Drucks, indem dieser die Bildung einer elastischen Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade hindert. Wasser nimmt in der Kälte und bei künstlichem Druck am meisten von den verschiedenen Gasarten, wie Kohlensäure, auf; es verliert sie fast gänzlich durch Siedhitze und wieder unter der Luftpumpe; jedoch hält es, bei stärkerem Druck mit Kohlensäure gesättigt, wenn dieser Druck vermindert wird, noch mehr Kohlensäure fest, als es behalten dürfte, und entwickelt dieselbe erst bei mechanischen Veranlassungen, wie beim Schütteln oder Hineinbringen pulvriger eckiger Körper; *Sauerwasser*. Diese Anomalie scheint mit der bei der Krystallisation statt findenden (S. 12) zusammenzuhängen, und rührt nach Gay-Lussac's Annahme von einer Trägheit der kleinsten Theile her.

β. Trennung eines unwägbaren Stoffes von einem wägbaren durch Hinzutreten eines wägbaren.

Die Verbindungen der Wärme mit wägbaren Stoffen zu Flüssigkeiten werden durch einen zweiten wägbaren Stoff theils so zersetzt, dafs sich letzterer mit der Wärme zu einer Flüssigkeit vereinigt, während der andere Stoff seinen flüssigen Zustand verliert (gefrornes Quecksilber in Berührung mit Wasser wird laufend, während das Wasser gefriert); — theils so, dafs sich die beiden wägbaren Stoffe unter Ausscheidung der Wärme vereinigen (Kalk verschluckt das schwefligsaure Gas unter Wärmeentbindung).

γ. Trennung zweier oder mehrerer wägbarer Stoffe durch hinzutretende wägbare.

I) Die Verbindung ab wird durch einen Stoff c zersetzt. *Einfache Wahlverwandtschaft, Attractio electiva simplex.* Die Zersetzung erfolgt, indem sich c entweder blofs mit a verbindet und b für sich ausscheidet, oder, wofern c in hinreichender Menge vorhanden ist und auch gegen b Affinität zeigt, indem sich 2 besondere Verbindungen ac und bc erzeugen. Kohlensaurer Kalk und Salzsäure; Schwefel-Quecksilber und Eisen; Harz, in Weingeist gelöst, und Wasser. Schwefelblei wird durch Chlor in Chlorblei und in Chlorschwefel zersetzt.

II) Die Verbindung ab wird durch die 2 Stoffe cd zersetzt.

1) Zwei Stoffe vereinigen sich und die zwei übrigen bleiben unverbunden. Vermischt man eine Auflösung des Terpenthinöls in Weingeist mit einer Auflösung des Salpeters in Wasser, so fällt der Salpeter nieder, das Oel begiebt sich auf die Oberfläche, und die Flüssigkeit besteht fast blofs aus Weingeist und Wasser. Salzsaures Eisenoxyd zerfällt mit kohlensaurem Kali in aufgelöst bleibendes salzsaures Kali, niederfallendes Eisenoxyd und, sich luftförmig entwickelnde, Kohlensäure.

2) Es vereinigen sich je zwei und zwei Stoffe; *doppelte Wahlverwandtschaft, Attractio electiva duplex, Affinité double.* Ein sehr häufiger Fall, besonders bei den Salzen. Schwefelsaures Kali, mit salzsaurem Baryt zusammengebracht, bildet salzsaures Kali und schwefelsauren Baryt; kohlensaures Kali mit salzsaurem Kalke bildet salzsaures Kali und kohlensauren Kalk. Schwefelwasserstoff mit Bleioxyd (Sauerstoff-Blei) bildet Schwefelblei und Wasser; Sublimat (Chlor-Quecksilber) mit rohem Spiefsglanz (Schwefel-Antimon) bildet Spiefsglanzbutter (Chlorantimon) und Zinnober (Schwefelquecksilber).

III) Die Verbindung abc wird durch den Stoff d zersetzt.

1) Vereinigung von 2 Stoffen mit Ausscheidung von 2 andern. Die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Blausäure zersetzt sich mit glühendem Eisen in Kohlenstoffeisen, und in ein Gemeng von Wasserstoffgas und Stickgas.

2) Vereinigung von 3 Stoffen mit Ausscheidung des vierten. Hierher gehört besonders die Niederschlagung eines Me-

talls durch das andere aus seiner Auflösung in Säuren oder Alkalien. So bildet sich beim Zusammenkommen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Eisen — schwefelsaures Eisenoxydul und abgeschiedenes Kupfer; die 4 Stoffe sind hier: Schwefelsäure, Sauerstoff, Kupfer und Eisen.

IV) Kommen mehr als 4 Stoffe mit einander in Berührung, so nimmt mit der Zahl der Materien die Zahl der möglichen Affinitäten in einem schnell wachsenden Verhältnisse zu; der Erfolg wird verwickelter und ist schwieriger voraus zu bestimmen. Häufig kann man jedoch Verbindungen von mehreren Stoffen als eine einfache Materie betrachten, und braucht blofs die Affinitäten ihrer Verbindung als eines Ganzen zu berücksichtigen. So sind die Säuren und salzfähigen Basen zusammengesetzte Körper; bei ihrem Zusammentreffen hat man aber dennoch meistens nicht die Affinität ihrer Bestandtheile zu beachten. In einigen andern Fällen hat man aber oft denselben Stoff als einen doppelten anzusehen, wenn er nämlich bei dem Affinitätenspiel eine doppelte Rolle übernimmt. So hat man sich zweimal den Phosphor zu denken, der beim Zusammentreffen mit Kali und Wasser theils zu Phosphorsäure, theils zu Phosphorwasserstoffgas wird, und man kann sich denken, es seyen 5 Stoffe, Kali, Wasserstoff, Sauerstoff, Phosphor und Phosphor im Spiel gewesen. Dasselbe ist der Fall mit Schwefel, Iod und Chlor, wenn sie mit Kali und Wasser in Berührung kommen.

Der Fall, wo sich bei mehr als 5 Stoffen immer je 2 Stoffe vereinigen, heifst *Attractio electiva multiplex*. So bildet essigsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff-Kali essigsaures Kali, Schwefelblei und Wasser.

Die complicirteren Erfolge werden bei Betrachtung der einzelnen Stoffe aufgeführt werden.

Bei sämmtlichen Erfolgen, welche sich zeigen beim Zusammentreffen von 3 und mehr Stoffen, mufs man annehmen, dafs die den Erfolg bewirkenden Kräfte die entgegengesetzten überwogen haben. Die ohne Zweifel am meisten bei diesen Erfolgen thätige Kraft ist die Affinität, wobei auch die Affinität der unwägbaren Stoffe gegen die wägbaren zu berücksichtigen ist. Von geringerem Einflufs auf diese Erfolge ist die Cohäsion, sowohl der einzelnen Stoffe, als der mög-

lichen Verbindungen, denn man kann annehmen, daſs sich eine Verbindung desto leichter bilden werde, je geringer die Cohäsion der einzelnen Stoffe, und je gröſser die Cohäsion der zu bildenden Verbindung ist. So hat Berthollet als ein allgemeines Gesetz gefunden, daſs beim Zusammentreffen von 2 Salzen in dem Falle eine wechselseitige Zersetzung erfolgt, wenn eines der 2 neuen Salze weniger in Wasser löslich, also, nach seiner Ansicht, cohärenter ist, als jedes der 2 früheren.

Es entscheidet über den Erfolg der Anziehungen die Summe der Affinitätsgröſsen, welche zu gleicher Zeit realisirt werden können; ein wenig auch die verschieden groſsen Cohäsionen, sowohl der einzelnen Stoffe, als auch der möglichen Verbindungen. Sobald die Summe der Kräfte, welche neue Verbindungen, die zu gleicher Zeit bestehen können, *zu erzeugen streben*, die Summe derjenigen Kräfte *überwiegt*, vermöge welcher die alten Verbindungen zusammengehalten werden, so erfolgt die Zersetzung.

Beisp. Bei 3 Stoffen und 5 Affinitäten: Wenn sich a und b vereinigen mit Ausschluſs von c, so kann man sagen: Die Affinität von a zu b ist gröſser, als die Affinität von a zu c nebst der Affinität von ac zu b; und sie ist auch wieder gröſser, als die Affinität von b zu c nebst der Affinität von bc zu a. Man darf aber nicht sagen, die Affinität zwischen a und b sey gröſser, als die Affinitäten zwischen c und a, c und b, ac und b, bc und a miteinander.

Beisp. Bei 4 Stoffen und 21 Affinitäten. Vereinigt sich a mit b und c mit d, so ist die Affinität von a zu b nebst der Affinität von c zu d gröſser 1) als die Affinität von a zu c, von b zu d, und von ac zu bd; 2) als die Affinität von a zu d, von b zu c, und von ad zu bc; 3) als die Affinität von a zu c, von ac zu b und von abc zu d u. s. w.

Da demnach nicht eine einzelne Affinität entscheidet, sondern die Summe, so erklärt es sich leicht, wie eine gröſsere Affinität durch mehrere kleinere Affinitäten überwogen werden kann. Der schwefelsaure Baryt, der weder durch Kali noch durch Kohlensäure für sich zerlegbar ist, wird in kohlensauren Baryt und in schwefelsaures Kali zersetzt, wenn beide Stoffe zugleich einwirken. Die Affinität der Schwefelsäure zum Baryt sey 66, zum

Kali 62, die Affinität der Kohlensäure zum Baryt sey 14, zum Kali 9, so ist $62 + 14 > 66 + 9$, und die Zersetzung muſs statt haben.

Wirkt in einem solchen Falle die Affinität eines Stoffes zu einer Verbindung ein, die sich erst bilden muſs, oder, mit andern Worten, wird ab nur dann durch c zersetzt, wenn zugleich d vorhanden ist, weil d Affinität gegen das zu bildende ac äuſsert, so nennt man die Affinität von d zu der zu bildenden Verbindung ac und die dadurch bewirkte Zersetzung von ab eine *prädisponirende Affinität*, *Affinitas praedisponens*. Hierher gehört die Zersetzung der Kohlensäure durch Phosphor und Natron in der Glühhitze in phosphorsaures Natron und Kohle, die statt hat, weil die erst zu bildende Phosphorsäure gröſsere Affinität gegen das Natron hat, als die Kohlensäure, obgleich die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff viel gröſser ist, als die des Phosphors. — Die Annahme einer solchen prädisponirenden Verwandtschaft hat nichts Widersinniges, wenn man bedenkt, daſs bei der innigen Berührung der Materien alle in ihnen und ihren Combinationen wirkende Kräfte zugleich sich äuſsern müssen.

Sämmtliche Erfolge des Affinitätenconflicts beim Zusammentreffen mehrerer Materien bleiben sich bei denselben Materien vollkommen constant, sobald nur 1) die Menge der Stoffe ganz dieselbe bleibt, 2) die Temperatur und der äussere Druck nicht verschieden sind. Mit Veränderung dieser Umstände treten häufig entgegengesetzte Erfolge des Affinitätenconflicts, sogenannte *wechselseitige Wahlverwandtschaften*, *Affinitates reciprocae* ein.

1. Was die Menge betrifft, so wird α) bei 3 Stoffen b nicht rein ausgeschieden werden, wenn ich mehr c anwende, als zum Sättigen von a erforderlich ist, sondern es wird sich ac und bc bilden, sobald b Affinität gegen c hat. β) Wird umgekehrt weniger c angewandt, als nöthig ist, a zu sättigen, so wird ein Theil der Verbindung ab unzersetzt bleiben. So sind 2 M.Gewichte Schwefelsäure nöthig, um 1 M.G. salpetersaures Kali bei mäſsiger Hitze zu zersetzen, und alle Salpetersäure zu entwickeln, weil sich 1 M.G. Kali mit 2 M.G. Schwefelsäure zu doppelt-schwefelsaurem Kali vereinigt, welches zu neuen Mengen von Kali geringere Affinität hat, als die Salpetersäure, es werde diese dann durch eine sehr hohe Temperatur zersetzt.

2. Die Verschiedenheit der Temperatur wirkt auf zweierlei Weise die Erfolge abändernd:

α) In sehr vielen Fällen ist Wärme von einer gewissen Intensität als eine vierte oder fünfte Materie anzusehen, welche neue Affinitäten ins Spiel bringt, und sich mit a, b, c oder d zu Dampf oder Gas vereinigt, und zwar um so leichter, je geringer der äufsere Druck. So erklärt es sich, warum Boraxsäure in der Glühhitze die Schwefelsäure und andere verdampfbare Säuren aus ihrer Verbindung mit Natron und andern Salzbasen abscheidet, während bei gewöhnlicher Temperatur die Boraxsäure sich als eine äufserst schwache Säure zeigt; hierher gehört auch das Abscheiden verschiedener verdampfbarer Säuren durch Phosphorsäure, durch Kieselerde u. s. w. von Kali, Natron u. s. w.

β) In einigen Fällen scheinen durch die verschiedene Temperatur die Affinitätsgröfsen oder die Cohäsion auf eine ungleiche Art geändert zu werden, wobei oftmals wohl noch besonders das Wasser, als Auflösungsmittel, eine Berücksichtigung verdient. Kochsalz und Bittersalz, in Wasser aufgelöst, bleiben über dem Gefrierpuncte unverändert, unter demselben werden sie zu Glaubersalz, welches krystallisirt, und zu salzsaurer Bittererde, welche aufgelöst bleibt, Scheele; diese Erscheinung hat nach Berthollet darin ihren Grund, dafs in der Kälte die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser bedeutend abnimmt, die des Kochsalzes sehr wenig; auch hat Grotthuss (Scher. Bl. 272.) gezeigt, dafs ein Gemisch von Kochsalz und Bittersalz, mit Weingeist gekocht, in sich auflösende salzsaure Bittererde und zurückbleibendes schwefelsaures Natron zerfällt, also offenbar die Affinität des Auflösungsmittels zu diesem oder jenem Salze die doppelte Affinität veranlafst. In der Rothglühhitze entzieht das Kalium dem Eisen, in der Weifsglühhitze entzieht das Eisen dem Kalium den Sauerstoff.

Scheinbare Umdrehungen der Verwandtschaftsgröfsen liefern noch folgende Fälle: Schwefelsaures Ammoniak wird durch Bittererde zerlegt, und schwefelsaure Bittererde durch Ammoniak; in beiden Fällen ist die Zerlegung nur eine halbe, und es bildet sich immer eine 3fache proportionirte Verbindung. — Die, zuerst von Marggraf bemerkte, Zersetzung eines salpetersauren Salzes durch Salzsäure, und in der Glühhitze auch durch arsenige Säure erklärt sich aus der Zersetzung, die die Salpetersäure selbst dabei erleidet. Bergman (*Opusc. 3, 307 u. 321.*)

B. Umstände und Erfolge der Zersetzung.

a. Die *Zeit*, in welcher sie erfolgt, hängt gröfstentheils von den (S. 29) angeführten, auf die Schnelligkeit der Vereinigung einwirkenden Umständen ab.

b. Diejenigen Zersetzungen, welche durch Einwirkung einer gröfsern Affinität hervorgebracht werden, sind mit einer *Temperaturerhöhung* verbunden, welche gleich seyn möchte der Temperaturerhöhung, welche der zersetzende Körper c bei seiner Verbindung mit a hervorzubringen pflegt, weniger der Temperaturerhöhung, welche bei der Verbindung von a mit dem jetzt abgetrennten b statt fand.

c. Es tritt eine *Qualitätsänderung* ein, des in neue Verbindungen tretenden zersetzenden, und des zum Theil in seine Bestandtheile sich trennenden zersetzten Körpers; die heterogenen Zersetzungsproducte werden, so lange sie sich noch nicht nach dem verschiedenen specifischen Gewichte getrennt haben, ein trübes oder undurchsichtiges Gemeng darstellen.

Die Zersetzungsproducte sind:

α. Wägbare elastische Flüssigkeiten, Luft oder Dampf. Entwickeln sich dieselben auf einmal aus der ganzen sich zersetzenden Masse, und ist ihre Elasticität wohl gar noch durch Wärmeentwicklung erhöht, so bringt ihre plötzliche Ausdehnung Erschütterung der Luft, Knall, und Erschütterung der übrigen benachbarten Gegenstände, Zerschmetterung der Gefäfse u. s. w. hervor. *Verpuffung, Detonation.* Schiefspulver. Eine gewifs unstatthafte, und von Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys. 29, 53*) gehörig gewürdigte, von Brianchon aufgestellte, Erklärungsart des Knalls mancher Knallgemische, s. in Bibl. univers. 28, 393. — Entwickeln sie sich nur allmälig aus einer liquiden Masse, so ist die Zersetzung von *Aufbrausen, Effervescenz,* begleitet. Kohlensaures Kali und Schwefelsäure.

β. Tropfbare Flüssigkeiten, die sich allmälig nach ihrem specifischen Gewichte über einander lagern.

γ. Sind ein oder mehrere Zersetzungsproducte fest, so zeigen sie einen verschiedenen Cohäsionszustand je nach

ihrer Natur, nach ihrer Vertheilung und nach der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der die Zersetzung vor sich gieng. Pulverig, Silber, — flockig, Alaunerde, — käsig, Hornsilber, — körnig, schwefelsaures Kali. Metalle, allmälig durch Zersetzung ihrer Auflösung abgeschieden, bilden häufig, unter Mitwirkung der galvanischen Elektricität, krystallinische baumähnliche Massen, *Metallbäume, Metallvegetationen.* Bleibaum, Zinnbaum, Dianenbaum.

Die Zersetzungen, deren Producte theils liquid, theils fest sind, heifsen *Fällungen, Niederschlagungen, Präcipitationen,* und zwar, zum Gegensatz der falschen Fällungen, *ächte* oder *erzwungene Fällungen, Praecipitationes coactae.* Der die Zersetzung bewirkende Körper, er sey einfach oder zusammengesetzt, ist das *Praecipitans, Fällungsmittel;* der sich bildende feste Körper, er sey einfach oder zusammengesetzt, ist der *gefällte Körper, das Präcipitat.* Nur in einzelnen Fällen ist Präcipitation und Abtrennung; Präcipitat und abgeschiedener Körper; Fällungsmittel und abscheidender Körper gleichbedeutend. Kalkwasser mit Weingeist; Kalkwasser mit Kleesäure; salzsaurer Kalk mit kleesaurem Kali.

Ist ein Zersetzungsproduct wirklich ein aus einer Verbindung ausgeschiedener Körper, so heifst es *Educt,* oder *Bestandtheil;* ist es hingegen die Verbindung eines Bestandtheils des zersetzten Körpers mit dem zersetzten oder einem Theile desselben, so heifst es *Product.* Kohlensäure, durch Glühen von Kohle mit Quecksilberoxyd erhalten, ist Product; Kohlensäure, durch Zusammenbringen von kohlensaurem Kalk und Salzsäure erhalten, ist Educt.

Auf der Zersetzung der Verbindungen in Educte beruht die chemische *Zerlegung, Analyse* der Körper. Nachdem man zuvor durch *chemische Prüfungsmittel, gegenwirkende Mittel, Reagentien* die Gegenwart der einzelnen Bestandtheile erkannt, und also die qualitative Analyse beendigt hat, so nimmt man mittelst derselben die quantitative Zerlegung vor, wo man jeden Bestandtheil seiner ganzen Menge nach entweder für sich, oder in einer bekannten Verbindung befindlich darstellt. Die erhaltenen Bestandtheile müssen dem zerlegten Körper an Gewicht so viel als möglich gleich kommen.

Oft läſst sich ein erhaltener Bestandtheil wieder in neue Bestandtheile zerlegen; diese werden die *entfernten Bestandtheile, Principia remota,* eines Körpers genannt, zum Unterschiede von den *näheren* oder *Principia proxima.* Die näheren Bestandtheile des schwefelsauren Ammoniaks sind: Schwefelsäure und Ammoniak; die entfernten: Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Bestandtheile, welche sich nicht weiter zerlegen lassen, sind für uns *einfache Stoffe, Elemente, Urstoffe;* doch steht zu erwarten, daſs mit den Fortschritten der Chemie manche der jetzt als einfach anzusehenden Körper in heterogene Körper zerlegbar gefunden werden.

III. Gröſse der Affinitäten.

Die Betrachtung der Collision der Affinitäten miteinander und mit andern Naturkräften leitet auf die Annahme, daſs die verschieden groſse Affinität zwischen den verschiedenen Stoffen gemessen werden könne.

Es muſs ein durch Zahlen ausdrückbares Verhältniſs geben, in welchem die Gröſse der Affinitäten zu der Gröſse anderer Naturkräfte, namentlich der Schwerkraft, Adhäsion, Cohäsion steht, besonders da die Cohäsion häufig die Affinität besiegt, und ihre Gröſse durch Gewichte bestimmbar ist. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, diese *absolute Affinitätsgröſse* zu erforschen.

Ferner muſs auch das Gröſsenverhältniſs, in welchem die verschiedenen Affinitäten der verschiedenen Materien zu einander stehen, die *relative Affinitätsgröſse,* durch Zahlen ausgedrückt werden können. Die Methoden, deren man sich bedient hat, um diese, wenigstens annäherungsweise, aufzufinden, sind folgende:

1. Man miſst die Affinitäten untereinander, nach dem Erfolge, der sich beim Zusammentreffen mehrerer Affinitäten zeigt, von dem Grundsatze ausgehend, daſs immer die gröſsere Summe der Affinitätsgröſsen den Erfolg bestimme.

a sey verbindbar mit b, c, d, e. Die Verbindung a b werde durch c zerlegt, welches sich des a bemächtigt und b ausscheidet; d scheide c und e scheide d von a ab, so kann man annehmen, daſs e die gröſste Affinität zu a habe, und daſs hierauf d, c, b

folgen. Hierauf beruhen die *Verwandtschaftstafeln, Fällungstafeln, Tabulae affinitatum,* von Geoffroy, Bergman u. A., in welchen einem jeden Stoffe eine Columne gewidmet ist, so dafs alle mit ihm verbindbare Stoffe in der Ordnung, wie sie sich einander abscheiden, aufgeführt sind, und zwar derjenige, welcher alle übrige ausscheidet, zu oberst. — Dadurch, dafs man die Erfolge bei niedrigerer Temperatur, *auf nassem Wege,* von den Erfolgen bei höherer Temperatur, *auf trocknem Wege,* unterscheidet, werden jedoch nicht alle Abänderungen der Verwandtschaftsgröfse ausgedrückt.

Findet man beim Zusammentreffen von 4 Stoffen eine Vereinigung von a mit b und von c mit d, so mufs die Affinität von a zu b + der Affinität von c zu d gröfser seyn, als z. B. die Affinität von a zu c und von b zu d. Aus diesen Erfolgen der doppelten Wahlverwandtschaft berechnete Guyton-Morveau annäherungsweise folgende Tabelle über die relative Affinitätengröfse zwischen einigen Säuren und einigen salzfähigen Basen:

	Schwefels.	Salpeters.	Salzs.	Essigs.	Kohlens.
Baryt	65	62	36	29	14
Kali	62	58	32	26	9
Natron	58	50	28	25	8
Kalk	54	44	20	19	12
Ammoniak	46	38	14	20	4
Bittererde	50	40	16	17	6
Alaunerde	40	36	10	15	2

2. Man kann vielleicht die Adhäsion als eine anfangende Affinität ansehen, und annehmen, dafs die Adhäsionsgröfse zwischen zwei Stoffen mit ihrer Affinitätsgröfse in einem geraden Verhältnisse steht. — Guyton-Morveau bestimmte daher die Adhäsion zwischen Quecksilber und verschiedenen andern Metallen, indem er Metallplatten von 1 Zoll Durchmesser statt der Wagschale an das eine Ende eines Wagbalkens und ins Gleichgewicht brachte, und, nachdem ihre untere Fläche mit in einem Gefäfse befindlichem Quecksilber in genaue Berührung gebracht war, die Gewichte bestimmte, die zu der Trennung der Platten erforderlich waren. Hier fand er, dafs Gold erforderte 446 Gran, Silber 429, Zinn 418, Blei 397, Wismuth 372, Platin 282, Zink 204, Kupfer 142, Antimon 126, Eisen 115, Kobalt 8 Gran. Beinahe ganz in derselben Ordnung verbinden sich die Metalle mehr oder weniger leicht mit dem Quecksilber, und die Erfahrung entspricht daher der obigen Annahme. — Da es jedoch unmöglich ist, die Adhäsion zwischen denjenigen Stoffen zu bestimmen, welche gröfsere Affinität gegen einander haben, weil diese sich sogleich vereinigen und zwischen sich eine Schicht neuer Verbindung erzeugen, so läfst sich durch die Adhäsion nur der geringste und

unwichtigste Theil der relativen Affinitätsgröſse entdecken, der Schwierigkeiten, welche die genaue Bestimmung der Adhäsionsgröſse noch sonst hindern, gar nicht zu gedenken.

3. Nach WENZEL's (*von der Verwandtschaft S. 28*) Annahme löst sich ein fester Körper in einem flüssigen desto schneller auf, je gröſser die Affinität zwischen ihnen ist, sofern nach seiner Ansicht der flüssige Körper mit seiner Affinität eine bewegende Kraft, der feste eine zu bewegende Last ist; je gröſser daher die Kraft, desto schneller wird die Last bewegt werden. — Das Gesetz, daſs die Affinitätsgröſse in umgekehrtem Verhältnisse mit der Zeit der Vereinigung steht, wäre vielleicht richtig, wenn man Cohäsion und specifisches Gewicht in Rechnung bringen könnte. Die Erfahrungen WENZEL's, welcher Metallcylinder von gleicher Höhe und gleichem Durchmesser, mit Ausnahme der einen Grundfläche, mit einem Lack überzog, und auf sie bei gleicher Temperatur und gleich lange Zeit Säuren einwirken lieſs, sind nicht beweisend, weil beim Auflösen eines regulinischen Metalls in Säuren mancherlei Affinitäten ins Spiel kommen, und weil WENZEL bisweilen verdünnte Säuren anzuwenden genöthigt war, welchen Umstand durch Rechnung auszugleichen, wie es WENZEL that, nicht sicher angehen möchte.

4. Häufig hat man angenommen, daſs die Affinitätsgröſse mit der Menge des aufgelösten Körpers in einem bestimmten geraden oder verkehrten Verhältnisse stehe.

a. BERGMAN: Je mehr eine Säure von einer Basis trägt, desto gröſser ist ihre Affinität zu dieser Basis, als zu einer andern; je mehr eine Basis von einer Säure trägt, desto gröſser ist ebenfalls ihre Affinität zu dieser Säure, als zu einer andern.

b. KIRWAN: Je mehr eine Säure von einer Basis trägt, desto gröſser ist die Affinität der Basis gegen die Säure; je mehr hingegen eine Basis von einer Säure trägt, desto geringer ist die Affinität der Säure gegen die Basis.

c. BERTHOLLET: Je weniger von b erforderlich ist, um a zu neutralisiren, desto gröſser ist ihre Affinität, und daher: Je mehr eine Säure von einer Basis zur Neutralisation bedarf, und je mehr eine Basis von einer Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, desto geringer ist die wechselseitige Affinität.

Keine dieser 3 sich widersprechenden Annahmen, die theils auf nicht ganz richtige Analysen der Salze, theils auf Hypothesen gestützt sind, stimmt mit den Affinitätsgröſsen überein, die man nach dem Verfahren 1) findet. Nach der BERTHOLLET'schen Lehre müſste überhaupt der mit dem kleinsten Mischungsgewicht versehene

Stoff die gröfste Affinität gegen die übrigen Stoffe zeigen, also Wasserstoff unter allen Körpern bei weitem die gröfste, defsgleichen müfsten nach jeder dieser Lehren, z. B. sämmtliche Salzbasen gegen sämmtliche Säuren, und umgekehrt sämmtliche Säuren gegen sämmtliche Salzbasen immer dieselbe Affinitätsordnung beobachten, weil ihr M.G. immer dasselbe ist, was aber alles mit der Erfahrung über die Affinitätsgröfsen, wenigstens wie sie nach dem Verfahren 1) gefunden werden, im gröfsten Widerspruche steht, wie folgende Tabelle zeigt, auf welcher die Stoffe nach ihrer durch das Verfahren 1) gefundenen respectiven Affinitätsgröfse nebst Angabe ihrer Mischungsgewichte geordnet stehen.

40 Schwefels. nehmen auf:	54 Salpeters. nehmen auf:	47,2 Kali nehmen auf:	28,5 Kalk nehmen auf:
76,6 Baryt	47,2 Kali	80 Schwefels. *)	45 Kleesäure
52 Strontian	31,3 Natron	54 Salpetersäure	40 Schwefels.
47,2 Kali	76,6 Baryt	36,4 Salzsäure	54 Salpeters.
31,3 Natron	52 Strontian	36 Phosphorsäure	36,4 Salzsäure
28,5 Kalk	28,5 Kalk	75,4 Chlorsäure	22 Kohlensäure
20 Bittererde	20 Bittererde	32 schwefl. Säure	
17 Ammoniak	17 Ammoniak	22 Kohlensäure	

Allgemeine Gesetze, denen die Affinitätsgröfse folgt.

1. Bei denselben 2 Stoffen: Verbindet sich a mit verschiedenen Mengen von b, so hält a die erste Menge von b mit gröfserer Affinität an sich, als die zweite, diese stärker, als die dritte u. s. w.

2. Bei verschiedenen Stoffen:

a. Je einfacher die Stoffe sind, desto stärkere und mannigfaltigere Affinitäten zeigen sie; mit der Zusammengesetztheit nehmen die Affinitäten an Zahl und Stärke ab, bis sie endlich ganz aufhören; sonst würde die Chemie ins Unendliche gehen.

b. Stoffe, die sich auf demselben Grade der Zusammengesetztheit oder Einfachheit befinden, äufsern gegen einander die gröfste Affinität; einfache Stoffe verbinden sich vorzugsweise mit einfachen, zusammengesetzte mit zusammengesetzten.

c. Je entgegengesetzter sich die Stoffe sind in Hinsicht ihrer sinnlichen Attribute (unter Berücksichtigung von b),

*) Sofern sich hierbei ein saures Salz bildet.

desto gröſsere Affinität zeigen sie gegen einander. Sauerstoff und Metalle, Säuren und Alkalien.

IV. Wesen der Affinitätserscheinungen.

Ueber die Veränderungen, welche die Materien bei ihren chemischen Verbindungen und Trennungen erleiden, sind vorzüglich folgende Lehren aufgestellt.

1. *Atomistische*, worin angenommen wird, daſs sich die sich verbindenden Materien in ihre Atome zertheilt durcheinander lagern.

a. *Aeltere* atomistische Lehre von Epikur, Lucrez, Lesage. Es bewegen sich durch den Weltraum nach verschiedenen Richtungen Atome, welche, auf andere Körper treffend, diese sowohl gegen die Erde als gegen einander in Bewegung setzen, woraus Schwerkraft, Cohäsion, Adhäsion und Affinität erklärt werden.

b. *Neuere* atomistische Lehre der Franzosen und Engländer; Haüy und Dalton. Jeder wägbare Stoff besteht aus kleinen Theilchen, welche wir nicht weiter zu trennen vermögen; diese kleinen Theilchen, Atome, haben eine bestimmte Form und Gröſse und ein bestimmtes Gewicht. Ihre Form ist entweder das Tetraeder oder Parallelepipedon oder die 3seitige Säule; die *Molecules integrantes* von Haüy; oder die Atome sind Kugeln, und es sind erst je 4 solcher Atome zu einem Tetraeder, 8 zu einem Parallelepipedon, 6 zu einer 3seitigen Säule vereinigt, Ampère (*Ann. Chim. 90, 43*). Die Atome sind weder zusammendrückbar, noch ausdehnbar; die gleichartigen vereinigen sich mit einander vermöge inwohnender Anziehungskraft zu gröſsern Massen, doch so, daſs zwischen ihnen groſse Zwischenräume bleiben, die wahrscheinlich mit Wärme, dem Princip der Elasticität erfüllt sind *).

*) Le Royer u. Dumas (Journ. Phys. 92, 409) nehmen, der atomistischen Ansicht zuwider, an, der Raum, den eine Materie, wie Metall, Schwefel u. s. w. einnimmt, sey stetig von ihr erfüllt, ohne Zwischenräume zu enthalten; in diesem Falle muſs das specifische Gewicht einer solchen Materie, multiplicirt mit dem Umfang ihres Atomes, das Atomgewicht geben; und umgekehrt, da man das spec.

Die Flüssigkeiten sind Aggregate von Atomen, wo jedes Atom mit seiner eigenen Sphäre Wärme umgeben ist, welche bei den elastischen beträchtlich grofs ist. Bei den elastischen Flüssigkeiten kann man annehmen, dafs die Wärmesphären, welche ein Atom umgeben, entweder einfachen, oder doppelten oder 4fachen Umfang haben, oder dafs ihr Durchmesser entweder 794, oder 1000 oder 1256 beträgt, da sie (nach S. 40) bei gleichem Umfange verhältnifsweise entweder 4 oder 2 oder 1 Atom enthalten.

Wäre die Materie unendlich theilbar, so müfste sich auch die atmosphärische Luft, vermöge ihrer Elasticität, ins Unendliche theilen. Die Atmosphäre müfste dann nicht begränzt seyn, sondern sie müfste sich bis zu den übrigen Himmelskörpern ausbreiten und um diese wieder Atmosphären bilden, deren Dichtigkeit der Masse und Anziehungskraft dieser Körper angemessen wäre. Dafs man am Monde keine Atmosphäre wahrnimmt, könnte blofs daher rühren, weil dieselbe wegen der geringen Masse des Mondes sehr dünne und daher unbemerkbar seyn müfste. Allein auch von der Sonne und vom Jupiter, deren Massen viel beträchtlicher sind als die der Erde, läfst es sich astronomisch beweisen, dafs sie keine *Atmosphäre* haben. Dieses zeigt, dafs die Luft nicht bis ins *Unendliche* theilbar ist, sondern dafs die in den obersten Regionen der Luft befindlichen Atome derselben sich nicht bis über einen gewissen Punct hinaus von einander entfernen, sofern am Ende die Anziehung zur Erde dem Ausdehnungsbestreben das Gleichgewicht hält. Wollaston (*Phill. Ann.* 4, 251).

Die chemische Verbindung ist eine durch die wechselseitige Anziehung der heterogenen Atome bewirkte Nebeneinanderlagerung der heterogenen Atome zu zusammengesetzten Atomen. Die Atome vereinigen sich nur in einfachen Verhältnissen von 1 zu 1, 2, 3, 4, 5 u. s. f., von 2 zu 3 und 5, und von 3 zu 4. Die chemische Verbindung erscheint homogen, weil ein einzelnes Atom nicht sichtbar ist, und also auch nicht in einer gleichförmigen Ordnung vertheilte heterogene Atome.

Gewicht und Atomgewicht kennt, so mufs das Atomgewicht, mit dem spec. Gewicht dividirt, das Volumen der Atome als Quotienten geben. Sie berechnen diese Volumina bei verschiedenen Materien, und glauben einfache Verhältnisse zu finden. Da jedoch obige Annahme, sobald man Atome annimmt, nicht zulässig, und vielmehr anzunehmen ist, dafs bedeutende Zwischenräume statt haben, und dafs das spec. Gewicht aller Atome dasselbe ist (den Gesetzen der Schwerkraft gemäfs), so ist vielmehr festzusetzen, dafs der Umfang der Atome heterogener Körper sich eben so verhält, wie das Atomgewicht.

Ueber die Natur derjenigen den Atomen zukommenden Anziehungskraft, vermöge welcher sie sich mit heterogenen Atomen vereinigen, sind besonders folgende Ansichten aufgestellt: BUFFON erklärte diese Kraft für identisch mit der Schwerkraft; die Verschiedenheit in der Affinitätsgröſse verschiedener Stoffe leitete er von der verschiedenen Form ihrer Atome ab; je mehr sich die Atome vermöge ihrer Form annähern können, um so gröſser muſs die wechselseitige Anziehung seyn, und umgekehrt, weil die Schwerkraft im Quadrate der Entfernung abnimmt. (Dieser Grund ist ungenügend, denn wir sehen, daſs 2 Körper, bei denen dieselbe Form der Atome angenommen werden muſs, gegen einen dritten eine sehr verschiedene Affinität äuſsern; z. B. der oktaedrische Salmiak und Diamant, oder das würfelige Kochsalz und Bleiglanz gegen Wasser). Auch GUYTON-MORVEAU hegte eine ähnliche Ansicht, die dann durch BERTHOLLET (s. u.) weiter entwickelt wurde. Da jedoch weder die verschiedene Form der Atome, noch die von BERTHOLLET zu Hülfe gerufene Cohäsion und Elasticität genügen, den groſsen Unterschied in der Affinitätsgröſse bei den verschiedenen Stoffen zu erklären, so betrachten Viele die Affinität als eine von der mechanischen Anziehungskraft verschiedene, neben dieser den Atomen inwohnende Kraft. Die Electrochemiker endlich halten diese Affinität für identisch mit der electrischen Anziehung, und nehmen im Allgemeinen an, die Anziehung zwischen 2 heterogenen Atomen sey um so gröſser, je mehr der eine positiv-, der andere negativ-electrischer Natur sey, welche Hypothese im Einzelnen noch viele Abänderungen erleiden kann. Vergl. WINTERL (*N. Gehl. 6, 1 u. 201*); DAVY (*N. Gehl. 5, 1*); GROTTHUSS (*in s. phys. chem. Forschungen 1, 44*); BERZELIUS in den S. 23 u. 24 angeführten Schriften; SCHWEIGGER (*Schw. 5, 49; 6, 250 u. 254; 7, 302 u. 315; 8, 307; 9, 54, 330 u. 435; 14, 510; 25, 158; 39, 216 u. 230*); BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys. 24, 192*).

Für die neuere atomistische Theorie spricht, daſs sie eine deutlichere Vorstellung von der Krystallisation und der Ursache der Mischungsgewichte der einfachen und zusammengesetzten Stoffe zuläſst; schwieriger ist für sie zu erklären die Durchsichtigkeit der Körper.

2. *Dynamische* Theorien, worin angenommen wird, daſs sich die sich vereinigenden Körper wechselsweise durchdringen.

a. KANT's Theorie. KANT (*in s. Anfangsgründen der Naturwissenschaft 3. Aufl. S. 75*) nimmt ebenfalls die Materie als für sich bestehend und zwar mit 2 Kräften, mit Expansivkraft und Attractivkraft begabt an. Eine Materie, an welcher die Sinne keine Poren wahrnehmen, wie Metall, Glas u. s. f., ist nicht ein Aggregat von Atomen und leeren Räu-

men, sondern sie erfüllt den Raum gleichmäfsig, stetig; sie ist bei einem gegebenen Druck nur bis auf einen gewissen Punct zusammendrückbar, wo die mit der Zusammendrückung zunehmende Repulsivkraft überwiegt.

Wenn 2 Materien gegen einander Affinität zeigen, so sind sie durchdringlich für einander; bei einer vollständigen Auflösung kann man annehmen, dafs sie sich durcheinander ins Unendliche vertheilen, so dafs jeder der Stoffe gleichförmig durch die ganze Masse verbreitet ist. Jedoch erfolgt nach Kant's Annahme in den gewöhnlichen Fällen nicht diese Zertheilung ins Unendliche; wenn sie indefs erfolgt sey, so sey die entstanden Verbindung nicht mehr zu trennen.

Diese Ansicht erklärt sehr gut das homogene Aussehen der Verbindung; eben so die Durchsichtigkeit der Körper; noch hat sie nicht versucht, die Krystallisation und das Mischungsgewicht der Körper zu erklären; auch bleibt nicht wohl zu erklären, warum die Verbindung zweier nach ihrem specifischen Gewicht über einander geschichteter Liquida in der Ruhe erst in sehr langer Zeit erfolgt.

b. *Naturphilosophische* Ansicht. Die Materie ist nichts für sich Bestehendes, sondern nur das Product aus dem Conflict der Expansivkraft mit der Attractivkraft. Sie erfüllt daher den Raum stetig, ohne leere Räume in sich zu schliefsen. Aus dem verschiedenen Verhältnifs zwischen diesen beiden Kräften entspringen die verschiedene Cohäsion, Dichtigkeit, kurz alle Qualitäten der verschiedenen Materien.

Bei der chemischen Verbindung zweier Materien vereinigen sich nur die sie constituirenden Kräfte zu einer gemeinschaftlichen Summe, aus deren Conflict die neue Verbindung hervorgeht.

Diese einfach scheinende Theorie, welche Kraft als etwas ohne Materie Mögliches annimmt, erklärt durchaus nicht genügend die Krystallisation, das Mischungsgewicht und besonders nicht die Mannigfaltigkeit der Materien, da z. B. Körper von demselben specifischen Gewichte so sehr ihrer Natur nach verschieden seyn können.

Anmerkung. Sehr abweichend von der hier vorgetragenen Affinitätslehre, die als eine mit den neuern Entdeckungen bereicherte Bergman'sche angesehen werden darf, ist die Berthollet'sche. Berthollet, von dem Grundsatze ausgehend, Schwerkraft, Cohäsion und Affinität seyen dieselbe Kraft, die sich bei der Affinität

zwischen den kleinsten Theilen und daher kräftiger äufsere, leitete daraus vorzüglich folgende Sätze ab:

1. Alle Körper haben Affinität gegen alle übrige; die Affinitätsäufserung wird aber oft verhindert durch überwiegende Cohäsion, Elasticität oder Schwerkraft.

2. Zwei Stoffe können sich in allen möglichen Verhältnissen mit einander verbinden, wenn nicht die oben erwähnten Kräfte gewisse Schranken setzen; der Uebergang von einem Verbindungsverhältnifs zum andern ist ein allmäliger, kein sprungweiser.

3. Je weniger von b nöthig ist, um a zu neutralisiren, desto entgegengesetzter müssen seine Attribute, desto gröfser mufs seine Affinität seyn; die zur Neutralisirung von a nöthige Menge von b, c u. s. f. steht daher im umgekehrten Verhältnisse mit ihrer *relativen Affinitätsgröfse.*

4. Wirken b und c in gleicher Menge auf a ein, so werden sie sich in a im Verhältnifs ihrer Affinitätsgröfse theilen; wird aber das Gewicht von c verdoppelt, so wird auch damit seine Affinität verdoppelt, weil die Zahl der einwirkenden Theilchen von c verdoppelt ist. Das Product der relativen Affinitätsgröfse eines Körpers in sein Gewicht giebt seine absolute Verwandtschaftskraft, oder seine *chemische Masse.*

Nicht immer wird a zwischen c und b je nach der chemischen Masse, die sie ins Spiel bringen, vertheilt; Cohäsion und Elasticität bringen häufig Aenderungen hervor, indem sie allmälig b, oder c, oder ab, oder ac aus dem Affinitätsconflict entfernen und dadurch immer wieder neue Zersetzungen veranlassen, bis a entweder blofs mit b oder blofs mit c vereinigt ist.

Diese scharfsinnige Theorie steht mit den genauesten Versuchen von Proust, Berzelius *) und Dalton in Widerspruch, da sich findet, dafs alle durch gröfsere Affinität bewirkte Verbindungen proportionirt sind, und dafs b von a durch c in den meisten Fällen rein abgeschieden wird, diejenigen Fälle ausgenommen, wo zwischen a und b eine besondere *ebenfalls proportionirte Verbindung* mit Ueberschufs von b möglich ist. Auch Dulong's Versuche (*Ann. Chim.* 82, 273; auch *Schw.* 5, 369), nach welchen kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd beim Zusammenbringen mit schwefelsaurem, phosphorsaurem u. s. w. Ammoniak, Kali, Natron und Bittererde meistens nur unvollständig zersetzt werden, so dafs man 4 Salze erhält, können nichts beweisen, da die Temperatur nicht beachtet wurde, während Kölreuter (*Mag. Pharm.* 8, 181) gezeigt hat, dafs der kohlensaure Baryt in der Kälte das schwefelsaure Kali und Natron völlig zersetzt, während in der Hitze die Wirkung eine umgekehrte ist.

*) Berzelius hält demungeachtet die Berthollet'sche Lehre mit seinen Versuchen für verträglich. Davy ist anderer Meinung. *Schw.* 11, 419.

Zweiter Theil.

Specielle Chemie,

oder

Lehre von der Affinität der einzelnen Stoffe.

Erster Abschnitt.

Chemie der unwägbaren Stoffe.

Die unwägbaren, imponderablen Stoffe, Imponderabilien, ätherische Substanzen, strahlende Potenzen, Incoercibilien, unterscheiden sich vorzüglich durch folgende Merkmale von den wägbaren Stoffen:

1. Sie sind ohne Gewicht, wenigstens für unsre jetzigen Wagen.

2. Sie sind höchst expansibel und verbreiten sich daher meistens schnell und nach geraden Richtungen, strahlend, durch diejenigen Räume, welche ihnen keinen Widerstand entgegen setzen.

3. Sie durchdringen Körper, welche für sämmtliche wägbare Stoffe undurchdringlich sind.

Aus den zwei zuletzt genannten Eigenschaften ergiebt sich ihre grofse Verbreitung und Allgegenwart in den wägbaren Stoffen.

4. Sie offenbaren sich meistens nur wenigen unserer Sinne unmittelbar; der Magnetismus keinem, das Licht und die Wärme einem, nur die Elektricität mehreren.

Die angeführten Eigenschaften machen es allerdings zweifelhaft, ob Materien als Ursachen der Empfindung der Wärme, des Lichts u. s. w. anzunehmen sind, doch ist diese Annahme die einfachste und für die chemische Ansicht dieses Gegenstandes die angemessenste.

Die Imponderabilien sind: Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus; da sie in der Physik ausführlicher betrachtet werden, so werden hier vorzüglich nur die chemischen Verhältnisse der 3 ersten gegen die Ponderabilien abgehandelt werden, mit Uebergehung des Magnetismus, welcher auf die chemischen Verhältnisse der Ponderabilien keinen Einfluſs zu zeigen scheint.

Erstes Kapitel.

L i c h t.

C. W. Scheele *von der Luft und dem Feuer. Ups. und Leipz.* 1777 *S.* 61; auch *Opusc.* 1, 21.

Herschel über die erwärmende und leuchtende Kraft der farbigen Sonnenstrahlen. *Gilb.* 7, 137; 10, 68 und 12, 521.

Karsten Resultat der von *Herschel* und Andern angestellten Untersuchungen über die Sonnenstrahlen. *Scher. J.* 7, 663.

C. W. Böckmann über die Erwärmung verschiedener Körper durch die Sonnenstrahlen. Carlsr. 1811.

Seebeck über die Wärme prismatischer Strahlen. *Schw.* 40, 129.

Flaugergues über die erwärmende Kraft der Sonne während einer Sonnenfinsterniſs. *J. Phys.* 92, 435.

Baden-Powell on Solar light and heat. *Phill. Ann.* 7, 322, 401; 8, 81, 287; 9, 201.

— on light and heat from terrestrial sources. *Phill. Ann.* 8, 181; 9, 201.

Bérard über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Strahlen des Sonnenlichts. Bericht hierüber von Berthollet, Chaptal u. Biot. *Gilb.* 46, 376.

Wollaston über gewisse chemische Wirkungen des Lichts. *Gilb.* 39, 291.

C. W. Böckmann über den Einfluſs des Lichts auf den in Gasarten aufgelösten Phosphor. *Scher. J.* 5, 243.

A. Vogel über die Wirkung des Sonnenlichts auf den Phosphor. *Schw.* 7, 95; 9, 236.

Gay-Lussac u. Thénard über die chemische Wirkung des Lichts. *Schw.* 5, 219.
Seebeck über die chemische Wirkung des Lichts in: *Göthe zur Farbenlehre*, 2, 716.
— über die Wirkung des Lichts auf Chlor- und Wasserstoffgas. *Schw.* 2, 263.
— über die Wirkung des Lichts auf Phosphor. *Schw.* 7, 119.
Bischof über die Wirkung des Lichts auf Chlor- und Wasserstoffgas. Dessen Lehrb. d. reinen Chemie 1, 93; *Kastn. Arch.* 1, 443.
Grotthuss über die chemische Wirksamkeit des Lichts. *Gilb.* 61, 50.
Plac. Heinrich die Phosphorescenz der Körper. Abhandl. 1 bis 4. Nürnb. 1811 bis 20.
Dessaignes sur les phosphorescences. *J. Phys.* 68, 444; 69, 5; 73, 41; 74, 101 u. 173 (die letzteren Abhandl. auch *Schw.* 8, 70 u. 115).
Viviani phosphorescentia maris. Genuae 1805.
Spallanzani über phosphorescirende Medusen, *in s. Reisen durch beide Sicilien. Leipz.* 4, 173.
Treviranus über phosphorische Erscheinungen in der organischen Natur, in s. *Biologie.* 5, 81.
Macartney über leuchtende Thiere. *Schw.* 10, 409; auch *Gilb.* 61, 1 u. 113, und zwar hier mit Anmerkungen von *Tilesius.*
Tilesius Untersuchungen über das Leuchten des Meers. *Gilb.* 61, 36.
Tuckey über das Leuchten des Meers mit Anmerkungen von *Tilesius. Gilb.* 61, 317.
Grotthuss über das Leuchten der Lampyris italica. *Ann. Chim.* 64, 38; auch *N. Gehl.* 5, 613.
Macaire über das Leuchten der Lampyren. *Bibl. univ.* 1821 Mai; auch *Ann. Chim. Phys.* 17, 151; *Gilb.* 70, 265; Ausz. *Schw.* 33, 254.
Percy über das Leuchten der Wunden. *Schw.* 35, 228.
Bischof über das Leuchten der Rhizomorphen. *Verhandl. der Leop. Carol. Acad. d. Naturf.* 11, 603, auch *Schw* 39, 259.
Hulme über das Licht, welches einige Körper von selbst und mit einiger Fortdauer ausströmen. *Gilb.* 12, 129 und 292; die erste Hälfte auch in *Scher. J.* 8, 422.
Gärtner über das Leuchten des faulen Holzes. *Scher. J.* 3, 3.
C. W. Böckmann über das Leuchten des faulenden Holzes. *Scher. J.* 5, 3.
Göbel über das Leuchten bei der Weingährung. *Schw.* 40, 257.
Canton leichte Methode, einen Lichtmagnet zu machen. *Crell chem. Journ.* 6, 179.
Grotthuss über einen neuen Lichtsauger. *Schw.* 14, 133.
— über das Lichteinsaugen der Phosphoren. *Schw.* 15, 171.
Osann über vorzügliche Leuchtsteine. *Kastn. Arch.* 4, 347; 5, 88.
Wood über Phosphorescenz durch Erwärmung und Reibung. *Phil. Transact.* 82, 28.
Brewster über Leuchten durch Erwärmung. *Ann. Chim. Phys.* 14, 288.

Ueber, beim Krystallisiren sich entwickelndes Licht s. Pickel. *Taschenb.* 1787, 55. — Schönwald. *Crell Ann.* 1786, 2, 50. — Schiller. *Taschenb.* 1791, 54. — Giobert *J. Phys.* 36, 256, auch *Gren J.* 2, 437. — Herrmann. *Schw.* 40, 75. — Berzelius. *4ter Jahresbericht* 44, auch *Schw.* 44, 75. — Schweigger. *Schw.* 39, 247; 40, 271. — Hübner. *Repert.* 15, 441, auch *Schw.* 41, 221; ferner *Schw.* 41, 228.

Synonyme: Lichtstoff, lichterzeugender Stoff, Lichtmaterie, Lumière, Photogène.

Das Licht ist derjenige Stoff, welcher in unserm Auge das Gefühl von Hellheit, Licht, erregt.

Physikalische Eigenschaften.

1. Das Licht ist ungewichtig.

2. Es ist im höchsten Maaſse expansibel; es breitet sich von seinem Entstehungsorte in geraden Linien, *Strahlen,* mit ungemeiner Schnelligkeit aus. Seine Stärke steht im umgekehrten Verhältnisse mit dem Quadrate der Entfernung vom Lichtquell.

3. Es durchdringt die Luft und auch mehr oder weniger vollständig alle übrige *durchsichtige* Körper, während die *undurchsichtigen* Körper dasselbe gar nicht, oder nur durch sehr dünne Lagen hindurch lassen.

4. Fällt es aus einem durchsichtigen Medium auf andere Körper, sie seyen durchsichtig oder nicht, so wird es zum Theil *zurückgeworfen, reflectirt,* und zwar unter demselben Winkel, unter dem es auffiel.

5. Geht ein durch ein dünnes Medium fallender Lichtstrahl nahe an einem dichtern Körper vorbei, so wird sein Lauf etwas verändert, er wird *inflectirt,* er erleidet eine *Beugung, Inflexion.*

6. Fällt ein Lichtstrahl in nicht senkrechter Richtung aus einem Medium in ein anderes von verschiedener Dichtigkeit und Brennbarkeit, so wird sein Lauf ebenfalls abgeändert, das Licht wird *gebrochen, refrangirt.* Gelangt der Strahl in ein dichteres oder brennbareres Medium, so nimmt er in demselben eine mehr senkrechte Richtung an, und umgekehrt.

Die Inflexion und die Refraction lassen sich erklären aus der mit der Dichtigkeit und Brennbarkeit zunehmenden Anziehung, Adhäsion der Körper gegen das Licht.

7. *Farbenzerstreuung:* Durch eine jede Brechung zeigt sich ein ungefärbter Lichtstrahl in 7 farbige Strahlen zerlegt. Diese sind, mit dem brechbarsten angefangen: violett, indigblau, hellblau, grün, gelb, orange, roth. *Licht-* und *Farben-*

Spectrum. Am meisten erhellend ist der gelbe und grüne Strahl. Noch weit über die Gränze des Violetts hinaus zeigt sich nach Seebeck schwaches violettes Licht, welches allmälig farblos wird; eben so über die Gränze des Rothes hinaus rothes Licht. Jeder der farbigen Strahlen erleidet bei neuer Brechung keine weitere Farbenveränderung.

8. Fällt das Licht unter einem bestimmten Winkel (bei Glas von 35 bis 36°) auf eine glatte Fläche eines Körpers, so besitzt das von dieser reflectirte Licht besondere Eigenschaften, es ist *polarisirt.* Denn wenn es von hier aus unter demselben Winkel auf eine zweite glatte Fläche fällt, so wird es blofs dann von dieser vollständig zurückgeworfen, wenn der auf die erste Fläche auffallende und von der zweiten Fläche reflectirte Strahl in einer Ebene liegen, aber gar nicht, wenn der letztere mit dem erstern einen rechten Winkel machen würde.

Malus leitet diese Erscheinung von der Einwirkung der reflectirenden Körper auf die Lage der Lichttheilchen hinsichtlich ihrer Axe ab.

9. In mehreren Medien, namentlich in den Krystallen, die nicht zum regulären System gehören, auch in einigen nicht krystallinischen thierischen Materien, wird der Lichtstrahl in zwei, entgegengesetzt polarisirte, Theile gespalten; *doppelte Strahlenbrechung.* Vergl. Brewster (*Schw.* 33, 340).

Chemische Verhältnisse des Lichts.

I. Verhältnisse des Lichts gegen die übrigen Imponderabilien.

1. Verhältnifs des Lichts zur Wärme.

A. Wärmeerzeugung durch Licht.

Sämmtliche gewichtige Körper verschlucken einen Theil des Lichts, mit dem sie in Berührung kommen. Sie verschlucken desto mehr, je undurchsichtiger sie sind, und je

dunkler und rauher ihre Oberfläche ist; durchsichtige Körper und Körper mit weifsen und glänzenden Oberflächen absorbiren am wenigsten, sofern sie das meiste Licht hindurch lassen, oder reflectiren. Je mehr ein Körper Licht verschluckt, desto mehr erwärmt er sich im Sonnenlicht.

In einem Sonnenlicht, in dem ein Quecksilberthermometer auf 38° C. steigt, erhitzt sich eine reine Wismuthkugel von 1 Zoll Durchmesser auf 50°, dieselbe Kugel, mit Tusch überzogen, auf 56°, mit Rufs überzogen auf 59°, mit weifser Farbe überzogen auf 43°; die mit blauer Farbe überzogene Kugel erhitzt sich stärker, als die reine; die mit rother Farbe überzogene schwächer. Böckmann.

Wärmecollector von Saussure u. Ducarchat.

Durch das vermittelst der Brenngläser und Brennspiegel concentrirte Sonnenlicht kann man eine der höchsten Temperaturen hervorbringen. Durch, während einer Sonnenfinsternifs, angestellte Versuche hat Flaugergues bewiesen, dafs das Licht der Sonne, es komme vom Rand der Scheibe, oder von ihrem Mittelpunct, gleich stark erwärmend wirkt. Daniell's Annahme, als ob die Sonnenstrahlen unter dem Aequator weniger Wärme-erzeugend wirkten, als in den gemäfsigten Erdtheilen, ist durch Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 26, 375) widerlegt.

Das Sonnenlicht verliert nur sehr wenig von seiner wärmenden Kraft, wenn es durch eine Glasscheibe hindurchgeht.

Das durchs Prisma gebrochne Sonnenlicht zeigt die gröfste erwärmende Kraft: nach Landriani im Gelb; nach Rochon zwischen Gelb und Roth; nach Herschel und Englefield noch jenseits der äufsern Gränze des Roth; nach Bérard im äufsersten Rand des Roth, während die wärmende Kraft des aufser dem Roth liegenden (fast) unsichtbaren Strahls nur $1/5$ so grofs sey; nach Leslie im Roth, während aufserhalb des Roth gar keine Erwärmung bemerkt werde. Seebeck hat jedoch gezeigt, dafs sich die erwärmende Kraft der farbigen Strahlen je nach der Natur des Prisma's ändert. Nach ihm steigt die erwärmende Kraft vom äufsersten Rande des Violett, oder noch $1/2$ Zoll aufserhalb desselben, wo sie am schwächsten ist, allmälig durch Blau und Grün hindurch, und sie erreicht ihr Maximum: bei einem mit Wasser gefüllten Prisma im Gelb; bei einem mit Vitriolöl oder mit einer Lösung von Salmiak und Sublimat zugleich gefüllten Prisma zwischen Gelb und Roth; bei einem Prisma von gewöhnlichem weifsen Glas und Kronglas im vollen Roth, und bei einem Prisma von Flintglas aufserhalb des Roth. Von welcher Natur das Prisma jedoch sey, so zeigt sich noch Wärme aufserhalb des Roth, die mit der Entfernung von Roth allmälig abnimmt. Nach Powell hängt die erwärmende Kraft der farbigen Strahlen auch von der Farbe des

zu erwärmenden Körpers ab, und ein mit Zinnober bemahltes Thermometer wird nach ihm im pomeranzen-gelben Strahle mehr erhitzt, als im rothen. Nach demselben gehen die wärmenden Strahlen des Prisma's, gleich den Sonnenstrahlen, durch Glas hindurch, ohne dadurch bemerklich an wärmender Kraft zu verlieren. Es giebt also neben dem Farbenspectrum auch ein *Wärmespectrum*. Nach HERSCHEL nimmt das Farbenspectrum nur $^3/_5$ vom Wärmespectrum ein; nach ihm ist auch wegen der schwächern Brechung der Wärmestrahlen der Wärmefocus etwas weiter (nach WOLLASTON um $^1/_{12}$) vom Brennglase entfernt, als der Lichtfocus.

Die zwei Spectra, die ein Prisma aus Doppelspath giebt, erwärmen beide gleich. BÉRARD.

Mondlicht, dessen Intensität sich zu dem des Sonnenlichts nach BOUGUER = 1 : 250000 bis 300000 verhält, durch einen Brennspiegel concentrirt, bringt nach den meisten Beobachtern keine Erwärmung hervor; nach HOWARD (*Sillim. amer. J.* 2, 327) nur eine geringe, durch ein empfindliches Photometer wahrnehmbare.

B. Lichterzeugung durch Wärme.

Man kann keinen Körper bis zu einer gewissen Temperatur erhitzen, ohne dafs er glühend würde.

Eisen wird durch Hämmern heifs; durch fortgesetztes Hämmern glühend. — Alle Körper werden bei derselben Temperatur glühend, nur Luft scheint nach WEDGWOODS Versuchen einer höhern Temperatur zum Leuchten zu bedürfen. Nach NEWTON wird Eisen im Dunkeln schwach-glühend bei 335° C., stark-glühend bei 400°, in der Dämmerung leuchtend bei 474°, im Hellen leuchtend bei ungefähr 538°.

Erklärungsarten der Thatsachen von A und B:

1. Licht und Wärme sind derselbe Stoff; das in seiner Bewegung gehemmte Licht erscheint als Wärme. Häuft sich in einem Körper zu viel Wärme an, so entweicht sie zum Theil wieder als Licht, der Körper glüht.

Gegen diese sehr einfache Theorie, welcher auch BERTHOLLET (*Statique chim.* 1, 203) den Vorzug giebt, läfst sich Folgendes einwenden: a. Das concentrirte Mondlicht erwärmt nicht. (Doch ist dieses nach den neueren Versuchen noch nicht ausgemacht und läfst sich auch wohl aus seiner geringen Intensität erklären). — b. Gerade die hellsten, lichtreichsten Strahlen des Farbenspectrums, Grün und Gelb erwärmen sehr wenig, und die erwärmende Kraft zeigt sich noch da, wo weder Farbe noch Licht zu bemerken ist. — c. Das Licht bewirkt chemische Veränderungen

der wägbaren Stoffe, die die Wärme nicht hervorzubringen vermag. (Diefs liefse sich vielleicht aus der schnellern Bewegung des Lichts erklären).

2. Herschel: Die Sonnenstrahlen bestehen aus Lichtstrahlen und davon verschiednen Wärmestrahlen; erstere sind brechbarer als letztere; daher zweierlei Spectra. Die Sonnenstrahlen erwärmen daher nur vermöge der Wärme, die sie enthalten. Das vom Monde aus auf die Erde geworfene Sonnenlicht hat auf dem Monde seine Wärmestrahlen verloren, daher kann es nicht erwärmen.

Einwendungen: a. Was wird aus den Lichtstrahlen, welche die Körper neben den Wärmestrahlen absorbiren, da die Körper, aufser der Erwärmung, keine weitere Veränderung erfahren? — b. Warum kann ein Körper nicht sehr heifs werden, ohne zu glühen? — c. Warum lassen sich die in den Sonnenstrahlen angenommenen Wärmestrahlen durch Glas brechen, während die strahlende Wärme kaum ein wenig das Glas zu durchdringen vermag?

3. Scheele: Licht und Wärme bestehen beide aus Feuerluft und Phlogiston; das Licht enthält aber mehr Phlogiston als die Wärme; indem die Körper ihm diesen Ueberschufs entziehen, verwandeln sie es in Wärme. Die farbigen Strahlen unterscheiden sich von einander durch das Verhältnifs des Phlogistons zur Feuerluft in ihnen; der rothe Strahl enthält am meisten Phlogiston, der violette am wenigsten*).

Diese Theorie läfst sich ziemlich gut durchführen, wenn man statt Phlogiston die eine, statt Feuerluft die andere Elektricität setzt (s. die Verbrennungstheorie von Berzelius); und sich vorstellt, farbloses Licht unterscheide sich sowohl von der Wärme, als von den verschiedenen farbigen Strahlen blofs durch das verschiedene Verhältnifs, in welchem die beiden Elektricitäten vereinigt sind. Jedoch müfste dieser Ansicht zufolge bei der Verwandlung von Licht in Wärme, und umgekehrt, die eine Elektricität frei werden, wovon bis jetzt noch nichts bekannt ist.

4. Delüc. Alle wägbare Stoffe enthalten die hypothetische *Feuermaterie*, welche sich mit dem auffallenden Lichte zu Wärme vereinigt.

*) Den Herschel'schen Versuchen und den chemischen Einwirkungen der verschiedenen Strahlen auf die ponderablen Stoffe zufolge wäre gerade das Gegentheil von letzterem anzunehmen.

2. *Verhältniſs des Lichts zur Elektricität.*

Das Licht erscheint häufig als Begleiter der Elektricität; elektrischer Funken, Blitz. Ist es ein Bestandtheil der Elektricität, oder wird umgekehrt das Licht aus den beiden Elektricitäten zusammengesetzt, oder wird das Licht durch die Elektricität aus dem umgebenden Medium nur herausgetrieben?

3. *Verhältniſs des Lichts zum Magnetismus.*

Wird eine Stahlnadel mit dem durch eine Linse concentrirten violetten Strahl des Spectrums vom Mittelpunct gegen die eine Spitze hin, welche stark nach Norden gerichtet ist, bei 0 bis 27° C. wiederholt ½ Stunde lang gleichsam gestrichen, so wird sie vollkommen magnetisch. Morichini, Ridolfi. — Configliachi und Andern gelang der Versuch nicht.

II. *Verhältnisse des Lichts gegen die wägbaren Stoffe.*

1. *Veränderungen, welche durch die Einwirkung des Lichts in den wägbaren Stoffen hervorgebracht werden.*

Manche dieser *chemischen Wirkungen* des Lichts bestehen offenbar in Verbindungen, oder in Trennungen wägbarer Stoffe; die Natur anderer Veränderungen hingegen ist bis jetzt noch nicht genau bekannt. Die vorzüglichsten sind Folgende:

A. Verbindungen, durch das Licht bewirkt:

1. Chlorgas vereinigt sich mit Wasserstoffgas zu salzsaurem Gase bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Dunkeln, sondern nur im Lichte. Gay-L. u. Thén.; und zwar nach Seebeck zwar unter weiſsem und blauem, aber nicht unter roth[illegible] Glase (s. Bildung der Salzsäure). — 2. Chlorgas verein[illegible] mit Kohlenoxydgas nur unter Einwirkung des Lichts. J[illegible]

B. Mit Zersetzungen [illegible]:

1. Chlor vereinigt sich b[illegible] Wasserstoff des Wassers un[illegible] im Lichte. — 2. Chlor z[illegible] im Lichte in Salzsäure u[illegible]

3. Metalloxyde, [illegible] Aether gelöst, trete[illegible]

ganischen Flüssigkeiten Sauerstoff ab, und werden dadurch in Oxydule verwandelt. So wird in Aether gelöstes gelbes salzsaures Uranoxyd durch Licht zu dunkelgrünem salzsauren Uranoxydul, GEHLEN; — in Aether gelöstes salzsaures Eisenoxyd hinter weiſsem und blauem, nicht hinter rothem Glase zu salzsaurem Eisenoxydul, VOGEL; — in Weingeist gelöstes rothes schwefelblausaures Eisenoxyd zu farblosem schwefelblausauren Eisenoxydul (im Brennpuncte des Hohlspiegels in wenigen Minuten, von allen Strahlen des Spectrums im bläulichgrünen am schnellsten, auch sogar durch das 1 Zoll entfernte Licht einer Argandischen Lampe), GROTTHUSS; — in Aether oder Weingeist gelöstes salzsaures Kupferoxyd zu Chlorkupfer im Minimum, GEHLEN, NEUMANN (*Schw.* 13, 358); — und in Aether aufgelöstes salzsaures Quecksilberoxyd hinter weiſsem und blauem, nicht hinter rothem Glase, zu Chlorquecksilber im Minimum, VOGEL; — so wird auch in Aether gelöstes salzsaures Goldoxyd am Lichte entfärbt (und zwar nach GROTTHUSS am schnellsten im blauen Strahl), so daſs es mit salzsaurem Zinn nur eine schwache Röthung macht, VOGEL; — und salzsaures Platinoxyd, in Aether gelöst, unter Absatz von wenig Platin am Lichte beträchtlich entfärbt, GEHLEN. — 4. Auch andere organische Stoffe nehmen oft nur bei Einwirkung des Lichts den Sauerstoff der in Säuren gelösten Metalloxyde auf. So fällen Kohle und Oel aus Gold- und Silberauflösungen die reinen Metalle nur bei Gegenwart von Licht; mit salpetersaurem Silberoxyd bezeichnete Leinwand schwärzt sich nur am Lichte; Papier, mit Goldauflösung befeuchtet, röthet sich am Lichte, oder auch im Dunkeln, wenn es nur bis zur anfangenden Röthe dem Lichte ausgesetzt war, SEEBECK.

5. Das Licht befördert die Vereinigung des atmosphärischen Sauerstoffs mit organischen Stoffen, wodurch sie etwas zersetzt und verändert werden. Auf diese Weise ist zu erklären die Entfärbung und das Morschwerden der mit Safflor, Blauholz, Brasilienholz, Curcuma und Wau gefärbten und der Sonne ausgesetzten Zeuge (welche Wirkung nach GAY-LUSS. u. THÉN. auch im Dunkeln durch Erwärmung bis zu 160 bis 200° C. in der Luft hervorgebracht wird); — die Entfärbung der Blumenblätter von Papaver Rhoeas, welche nach VOGEL hinter blauem Glase schneller erfolgt, als hinter weiſsem; das Verbleichen der blauen Blumen von Cichorium sylvestre, welches bei heiterem Wetter schneller erfolgt, als bei trübem, PAJOT DESCHARMES (*J. Phys.* 95, 112); — die Entfärbung der durch Digestion grüner Pflanzenblätter mit Weingeist erhaltenen grünen Tinctur (welche nach GROTTHUSS im blaugrünen Strahl des Spectrums ihre Farbe am längsten behält); — deſsgleichen die grüne Färbung des gelben Guajaks, wenn es in einem Sauerstoffgas oder Luft haltenden Glase dem farblosen oder violetten Lichte dargeboten oder stark erwärmt wird, während das con-

centrirte rothe Licht wieder die gelbe Farbe zurückruft, WOLLASTON (*Gilb.* 39, 291).

6. Die blaue Auflösung des Iodstärkmehls in Wasser wird durch das farblose Licht und durch den gelben und grünen Strahl des Spectrums unter Erzeugung von Hydriodsäure ganz entfärbt (im Brennpuncte eines Hohlspiegels in wenigen Minuten), durch den rothen und blauen nur schwach und durch den violetten gar nicht, so dafs dieser umgekehrt die entfärbende Wirkung des Tageslichts aufhebt. GROTTHUSS.

C. *Trennungen, durch das Licht bewirkt.*

1. Salze, die Krystallwasser halten, verlieren dasselbe in der Sonne, und zwar weit schneller hinter blauem Glase, als hinter rothem. A. VOGEL.

2. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sich am Licht (so wie durch Glühhitze) zum Theil in Sauerstoffgas und in salpetrige Säure, SCHEELE; und zwar findet dieses nach SEEBECK hinter weifsem und blauem, nicht hinter gelbrothem Glase statt.

3. Viele reine oder mit Säure vereinigte Metalloxyde entwickeln am Lichte allen Sauerstoff, oder einen Theil desselben, oder zerfallen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. So zerfällt braunes Bleioxyd in rothes Oxyd und in Sauerstoffgas; — Quecksilberoxydul in Quecksilber und rothes Oxyd; — Quecksilberoxyd unter Wasser hinter farblosem oder blauem, nicht hinter rothem Glase nach SEEBECK in Quecksilber, Quecksilberoxydul und Sauerstoffgas, während VOGEL Schwärzung ohne Entwicklung von Sauerstoffgas beobachtete; — so zersetzt sich in Wasser gelöster Sublimat am Lichte in Calomel, Salzsäure und Sauerstoffgas, BOULLAY; — so wird Silberoxyd, ohne Zweifel, unter Sauerstoffgasentwicklung geschwärzt; — so wie auch das Goldoxyd in Gold und Sauerstoffgas zerfällt, und neutrales salzsaures Goldoxyd, in Wasser gelöst, nach SCHEELE am Lichte Goldflittern absetzt.

4. Lebende grüne Pflanzentheile zerlegen bei Einwirkung des Lichts die Kohlensäure und entwickeln aus ihr das Sauerstoffgas. Auch hier ist das violette Licht unter den gefärbten das wirksamste, während die Pflanzen unter gelbem Glase blässer werden. SENNEBIER, TESSIER.

D. *Durch das Licht bewirkte Veränderungen von unbekannter Natur.*

1. Phosphor, in Luft, Stickgas, Wasserstoffgas, kohlensaurem Gas, Wasser oder luftleerem Raum befindlich, verwandelt sich am Licht in einen rothen undurchsichtigen, schwer schmelzbaren Körper, der mit Unrecht als eine Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff angesehen wird. BÖCKMANN, A. VOGEL. Dieselbe Wirkung

erfolgt hinter blauem, aber nicht, oder viel langsamer, hinter rothem Glase.

2. Die Farbe des rothen Bleioxyds wird am Lichte schmutziger.

3. Calomel wird am Lichte dunkel, ohne Salzsäure und Sauerstoffgas zu entwickeln. A. VOGEL.

4. Frischgefälltes weifses Hornsilber wird am Lichte violett und dann schwarz. Von allen Strahlen des Spectrums wirkt der violette am stärksten schwärzend, SCHEELE. Mit Hornsilber überzogenes Papier wird, dem Lichtspectrum ausgesetzt, über dem violetten Strahl und im violetten röthlichbraun, im blauen blau oder blaugrau, im gelben sehr schwach gelb oder gar nicht gefärbt, im rothen röthlich, unter dem rothen Strahl schwach röthlich, und zwar fällt bei Flintglasprismen, bei welchen sich die gröfste erwärmende Kraft aufserhalb des rothen Strahls zeigt, auch die Röthung ganz aufserhalb desselben. SEEBECK. Am Tageslicht grau gewordenes Hornsilber wird im rothen Strahl nach längerer Zeit blässer und röthlich; in dem Roth, welches durch das Zusammentreten von Violett und Roth zweier verschiednen Spectra gebildet wird, färbt sich das Hornsilber schön kermesinroth. SEEBECK. Das Spectrum von Grün bis Roth, durch eine Linse vereinigt, giebt einen blendenden Focus, der selbst in 2 Stunden das Hornsilber nicht schwärzt. BÉRARD. Hornsilber schwärzt sich unter violetten, blauen und blaugrünen Gläsern, unter gelbgrünen und gelben bleibt es fast unverändert, unter gelbrothen wird es nach längerer Zeit nur schwach röthlich; durch Licht geschwärztes Hornsilber wird unter gelbrothem Glase bald heller und schmutziggelb oder röthlich. SEEBECK. Das lebhafteste, durch Verbrennen von Oelgas hervorgebrachte, Licht schwärzt nicht das Chlorsilber, BRANDE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 215); eben so wenig das durch eine starke Linse concentrirte Mondlicht, GAY-L. (ebendas. 19, 215).

5. Das gelbe Sadebaum- und Krausemünzöl wird am Licht entfärbt; das blaue Chamillen- und das farblose Terpenthinöl wird gelb. VOGEL.

In fast allen bis jetzt untersuchten Fällen zeigt das violette und blaue Licht nebst dem farblosen die stärkste chemische Wirkung, während das rothe keine, oder sogar eine entgegengesetzte ausübt. — Aber die chemische Wirkung des Spectrums erstreckt sich noch über den violetten Strahl hinaus, eine von RITTER (*Gilb.* 7, 527; 12, 409) entdeckte, von WOLLASTON bestättigte Erscheinung. Nach BÉRARD zeigt der äufserste Rand des Violetts die chemische Wirkung am stärksten. Es giebt demnach ein Farbenspectrum ein Wär-

mespectrum, und ein dem letzteren entgegengesetztes *chemisches Spectrum* *).

Die chemischen Wirkungen des Lichts lassen sich nur in einigen Fällen mit RUMFORD, GAY-L. u. THÉN. aus einer Temperaturerhöhung erklären, da die am wenigsten wärmenden Strahlen am kräftigsten wirken, und da meistens nur eine mit Glühen, also mit Licht verbundene Wärme ähnliche Veränderungen bewirkt. Das Gemisch von schwefelblausaurem Eisenoxyd und Weingeist wird durch die Siedhitze sehr wenig entfärbt; das durch die Siedhitze entfärbte Iodstärkmehl erhält beim Erkalten seine blaue Farbe wieder. GROTTHUSS.

Auch kann man nicht gerade die violetten Strahlen desoxydirende, die rothen oxydirende nennen, da die violetten auch Verbindungen des Sauerstoffs mit Guajak und Farbestoffen und des Chlors mit mehreren Materien hervorbringen. Dafs jedoch wirklich ein Gegensatz zwischen der Wirkung des violetten und rothen Strahls statt finde, geht besonders aus SEEBECK's Versuchen hervor.

2. *Entwicklung des Lichts aus wägbaren Stoffen.*

Die Lichtentwicklung ist entweder rasch, lebhaft und mit starker Wärmeentwicklung verbunden, *Feuerentwicklung;* oder sie ist schwach, mit geringer oder gar keiner Wärmeentwicklung verbunden, *Phosphorescenz, Leuchten.*

A. Lichtentwicklung durch chemische Wirkung der wägbaren Stoffe aufeinander.

a. Lichtentwicklung als Folge einer erwiesenen chemischen Vereinigung.

Viele Stoffe entwickeln Licht und Wärme im Augenblick ihrer Vereinigung. Derjenige einfache Stoff, welcher am all-

*) Sofern jedoch nach GROTTHUSS das blaue Iodstärkmehl am schnellsten durch das gelbe und grüne Licht, und das in Weingeist gelöste blutrothe schwefelblausaure Eisenoxyd am schnellsten durch das blaue und grüne Licht entfärbt wird, so nimmt er an, ein farbiger Lichtstrahl entfarbe vorzüglich Materien von entgegengesetzter Farbe, und suche in denselben seine eigene oder eine analoge hervorzurufen. — DAVY'S Erfahrungen, nach welchen der rothe Strahl auf ein Gemeng von Chlorgas und Wasserstoffgas, so wie auf braunes Bleioxyd am kräftigsten wirken soll (dessen *chem. Elem.* 1, 187) lassen sich nicht wohl mit den übrigen Thatsachen vereinigen.

gemeinsten bei seiner Verbindung mit den übrigen, sowohl metallischen, als nicht metallischen Stoffen Licht und Wärme entwickelt, ist der Sauerstoff, und der Act seiner Verbindung mit andern Stoffen wird vorzüglich *Verbrennung* genannt. Der nach dem Sauerstoff am meisten bei seiner Verbindung mit den übrigen Stoffen Licht entwickelnde Körper ist das Chlor; ihm folgt das Iod; diesem Selen, Schwefel und Phosphor. — Nur wenige zusammengesetzte Körper zeigen bei ihrer Vereinigung Lichtentwicklung; z. B. Vitriolöl und Bittererde, Baryt und Wasser, Kalk und Wasser.

Das Licht war entweder schon in dem einen oder dem andern der sich vereinigenden Körper, oder in beiden zugleich gebildet vorhanden, und es wird nur abgeschieden, oder es wird erst bei der Vereinigung der beiden wägbaren Stoffe aus unwägbaren Bestandtheilen, die sie enthielten, zusammengesetzt, wo es am wahrscheinlichsten ist, mit Berzelius anzunehmen, der Sauerstoff, das Chlor u. s. w. gebe hierzu die eine, die Metalle u. s. w. die entgegengesetzte Elektricität her. s. die verschiedenen Verbrennungstheorien beim Sauerstoff.

b. Lichtentwicklung als Folge einer wahrscheinlichen chemischen Vereinigung.

α. Phosphorescenz lebender organischer Körper.

1) Leuchten lebender Thiere.

Das Leuchten dieser Thiere scheint darin zu bestehen, dafs sie eine eigenthümliche, meist flüssige, Materie ausscheiden, welche Phosphor oder eine andere, sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft oder des lufthaltigen Wassers unter schwacher Lichtentwicklung vereinigende Materie enthält. Es scheint nicht blofs von dem Leben des Thiers die Abscheidung dieser Flüssigkeit abzuhängen, sondern auch von seinem Willen, ob dieselbe, zum Theil mittelst des Athmungsprocesses, mit dem Sauerstoff in Berührung treten, und so Lichtentwicklung hervorbringen

solle. Dies ist auch SPALLANZANI's, HEINRICH's, TREVIRANUS's und TILESIUS's Ansicht, während CARRADORI und MACARTNEY dies Leuchten als eine Folge des Lebensacts ansehen, und annehmen, das verstärkte Leuchten im Sauerstoffgas rühre von verstärkter Lebensthätigkeit, das geschwächte Leuchten in verschiedenen andern Medien von verminderter Lebensthätigkeit her; allein da die von den lebenden Thieren getrennte Flüssigkeit zu leuchten fortfährt, so kann der Lebensact nicht die *unmittelbare* Ursache des Leuchtens seyn.

Die während ihres Lebens phosphorescirenden Thiere sind sämmtlich aus den niedern Classen, vorzüglich Insecten und Würmer.

Amphibien: Die frischen Eier von Lacerta agilis. HEINRICH.

Fische: Eine besondere Art von Leptocephalus.

Coleopteren: Elater noctilucus, ignitus, Lampadion, retrospiciens, lucidulus, nictitans, Lucernula, Speculator, Janus, pyrophanus, luminosus, lucens, exstinctus, Cucujus, Lucifer u. phosphoreus; Lampyris noctiluca, splendidula, italica u. hemiptera (diese nach ILLIGER nicht leuchtend); Pausus sphaerocerus; Scarabaeus phosphoreus LUCE (*J. Phys.* 44, 300); Buprestis ocellata.

Orthopteren: Acheta Gryllotalpa.

Hemipteren: Fulgora laternaria (von welcher Mehrere das Leuchten bezweifeln) u. candelaria.

Myriapoden: Scolopendra electrica, phosphorea u. morsitans; Julus.

Arachniden: Phalangium.

Crustaceen: Viele Squillae; Cancer fulgens, macrourus und andere; Gammarus Pulex (nur bisweilen) caudisetus, longicornis, truncatus, circinnatus, heteroclitus u. crassimanus; Cyclops exiliens; Oniscus fulgens; einige Arten von Monoculus, Amymone und Nauplius.

Annularien: Nereis noctiluca, phosphorans, cirrigera, mucronata, radiata und andere; Spirographis SPALLANZANII; Lumbricus terrestris (nach BRUGUIÈRE und FLAUGERGUES bisweilen im October leuchtend), simplicissimus u. Hirticauda; Planaria retusa; Branchiurus quadripes.

Mollusken: Pholas Dactylus; alle Arten von Salpa, wie pinnata, affinis, zonaria, vaginata, bicornis, und von Pyrosoma.

Zoophyten: Asterias noctiluca; Ophiura phosphorea; sehr viele Arten von Medusa, wie pelagica, pellucens (diese 2 Arten viel-

leicht identisch), scintillans, simplex, lucida, hemisphaerica, ovata, noctiluca, aurita; sehr viele Arten von Beroë, wie fulgens, Pileus globosa, Brasiliensis, micans, flava; Pennatula phosphorea, grisea und alle übrige; Veretillum cynomorium; Alcyonium exos (diese beiden Thiere nach einer mir gefälligst mitgetheilten Beobachtung Leukart's); Sertularia neritina und volubilis; mehrere Arten von Physsophora, Physalia, Rhizophysa und Stephanomia.

Infusorien: Leucophra echinoides; Trichoda triangularis, granulosa, Clava u. echinoides; Gleba pseudohippus, crispa, crystallina, deformis, Conus u. spiralis; Vorticella; Cercaria; Vibrio; Volvox.

Bei *Elater* zeigen sich zu beiden Seiten des Brustschildes 2 länglichrunde leuchtende Stellen. Diese sind Drüsen, welche eine gelbe Masse enthalten, und zu welchen das Thier mittelst, von den Lungengefäſsen entspringender, Aeste viel, wenig oder keine Luft gelangen lassen kann, womit stärkere, schwächere oder keine Lichtentwicklung gegeben ist. Sogar an der Nadel leuchtet dieses Thier noch 6 bis 8 Tage. Spix.

Das Weibchen von *Lampyris noctiluca* u. *splendidula* (das Leuchtwürmchen), dessen Unterleib in 6 Segmente getheilt ist, leuchtet am unteren Theile der 3 letzten Bauchringe, welche sich durch eine gelblich- oder grünlichweiſse Farbe von den braungefärbten Theilen des übrigen Körpers unterscheiden. Innerhalb dieser 3 letzten Ringe befindet sich das Leuchtende als eine gelblichweiſse durchscheinende, aus verästeten Fasern und organisch gebauten Körnern bestehende Materie, die schwerer als Wasser ist, beim Trocknen gelb und undurchsichtig wird, und deren Hauptmasse die chemischen Verhältnisse des löslichen Eiweiſsstoffs zeigt. (Nach Heinrich kann man aus dem Thiere eine klebrige leuchtende Materie auspressen, welche auch dem Wasser oder dem Oele die Eigenschaft zu leuchten ertheilt; nach Macartney leuchtet diese Substanz nicht mehr, so wie sie vom Thiere getrennt ist; wogegen der die leuchtende Substanz enthaltende Beutel, vom Thiere getrennt, in der Luft mehrere Stunden, im Wasser 48 Stunden leuchtet). Das Leuchten des Thiers beginnt um 7 — 8 Uhr Abends und hört beim Sonnenaufgang auf. (Das Thermometer steigt nach Macartney in Berührung mit den leuchtenden Käfern, aber nicht in Berührung mit den abgetrennten leuchtenden Theilen des Schwanzes). Auf das Leuchten des Insectes hat keinen Einfluſs: Mangel an Nahrung, Gewitter, Donner, Kerzenlicht. Es wird verstärkt durch wiederholtes schwaches Stoſsen, und ist während der Bewegung des Thiers am lebhaftesten. Auf einige Zeit wird es unterbrochen durch Schlaf, durch Geräusch, geringes Stoſsen oder Erkälten bis zu + 12° C., und zwar hört das Leuchten von vornen nach hinten zu auf, wobei oft 2 Puncte am hintersten Ringe zu leuchten fortfahren. Die leuchtende

Materie, unter Wasser aufbewahrt, leuchtet 2 bis 3 Tage fort. — Bringt man ein lebendes Würmchen in Wasser von 14° C. und erwärmt dieses, so fängt es bei 27° zu leuchten an, leuchtet bei 41° am lebhaftesten; leuchtet noch bei einer höhern Temperatur, bei welcher es bereits crepirt ist, und verlischt für immer bei 57 bis 62°. Erhält man die Temperatur des Wassers bei 37°, so leuchtet das Thier noch lange nach seinem Tode fort, erlischt aber allmälig, wenn das Wasser bis zu 25° abgekühlt wird. Beim Erwärmen ohne Wasser zeigt sich dasselbe, nur hört das Leuchten eher auf wegen Austrocknens der leuchtenden Materie. Todte, noch nicht trockne Würmchen fangen in Wasser von 44° wieder zu leuchten an, und fahren dann nach dem Erkalten des Wassers noch 2 bis 3 Tage zu leuchten fort. Schneidet man einem Würmchen, welches von selbst leuchtet, den Kopf oder die leuchtenden Ringe ab, so verlischt deren Licht nach 5 Minuten, kömmt aber nach einigen Minuten in schwächerem Grade wieder, 2 bis 3 Tage anhaltend, durch Erwärmen, so oft man will, zu verstärken. Auch das Leuchten der herausgenommenen leuchtenden Materie läfst sich durch mässiges Erwärmen verstärken und durch eine Hitze von 53° zerstören. — Ein von einer Elektrisirmaschine durch das Thier geleiteter elektrischer Strom oder wiederholte elektrische Schläge veranlassen kein Leuchten. Bringt man dagegen das im Wasser befindliche Thier mittelst zweier Drähte in den Kreis der Volta'schen Säule, so leuchtet es augenblicklich, so lange die Verbindung dauert, obgleich das das Thier umgebende Wasser eine Temperaturerhöhung von nur $\frac{1}{2}$° zeigt. Eben so verhalten sich gegen die Volta'sche Säule die geköpften Lampyren; die 3 letzten Ringe; und die herausgenommene leuchtende Materie, wenn sie nicht mehr von selbst leuchten. — Im luftleeren Raume leuchtet weder das Thier, noch die leuchtende Materie, selbst bei der günstigsten Temperatur oder bei Einwirknng der Volta'schen Säule; so wie Luft hinzutritt, so stellt sich das Leuchten wieder ein. Auch unter Oel hört das Leuchten der leuchtenden Materie auf, wahrscheinlich wegen gehinderten Luftzutritts. Im Sauerstoffgas und Stickoxydulgas scheint das Würmchen etwas lebhafter zu leuchten, als in der gemeinen Luft. (Das lebhaftere Leuchten im Sauerstoffgas bemerkten schon Spallanzani [*Gilb.* 1, 33] und Forster. Nach Grotthuss müssen die Thiere, um sie zum Verlöschen zu bringen, um einige Grade stärker erkältet werden, wenn sie sich im Sauerstoffgas, als wenn sie sich in der Luft befinden). Im Chlorgas stirbt es sogleich und strahlt dann beim Erwärmen kurze Zeit hindurch ein rosenrothes Licht aus. Im Wasserstoff-, kohlensaurem, Kohlenwasserstoff- und schwefligsaurem Gas stirbt das leuchtende Würmchen bald, ohne beim Erwärmen Licht zu entwickeln. (Auch nach Spallanzani verlischt das Licht allmälig in Stickgas und Wasserstoffgas, augenblicklich in kohlensaurem

Gas). Auch die leuchtende Materie verliert in diesen Gasarten ihr Licht. — Weingeist und Mineralsäuren, selbst sehr verdünnte, welche das Thier nicht sogleich tödten, machen das Licht des Thieres und der herausgenommenen leuchtenden Materie für immer verlöschen, und zwar die concentrirten Säuren augenblicklich. Durch diese Mittel, so wie durch Erhitzung, Kupfersalze, Sublimat, Aether geht die leuchtende Materie immer in den Zustand des geronnenen Eiweifsstoffs über, und hiermit ist die Leuchtkraft vertilgt. Macaire.

Bei *Pausus* verbreiten blofs die Fühlhörner einen schwachen Lichtschein. Afzelius.

Bei *Fulgora* geht das Licht von der hohlen, mit den Luftgefäfsen verbundenen Hervorragung am hintern Theil des Kopfes aus.

Die *Scolopendern* leuchten am ganzen Körper.

Die *Nereis* leuchtet besonders bei der durch Schiffe und andere Ursachen bewirkten Bewegung des Meeres; ihre leuchtende Materie läfst sich dem Wasser mittheilen. Nach Viviani leuchtet die cirrigera von allen Thieren des mittelländischen Meeres am lebhaftesten.

Planaria retusa leuchtet gleichmäfsig am ganzen Körper.

Auch die *Pholas Dactylus, Bohrmuschel,* enthält einen leuchtenden Saft, der sich auspressen und mit Wasser, Oel, Milch zu leuchtenden Flüssigkeiten vermischen läfst. Die Bohrmuschel leuchtet nicht blofs äufserlich, sondern, nach dem Zerschneiden, auch im Innern; sie leuchtet noch 1—2 Tage nach dem Tode fort, bis sie fault. Ihr Licht zeigt sich zwischen 0 und 56°; gelinde Erwärmung verstärkt und verkürzt es, stärkere vernichtet es. Das Leuchten der Muschel zeigt sich lebhafter in verdünnter Kochsalz-, Salpeter-, Pottaschen- und Zuckerauflösung; es wird zerstört durch Schwefelsäure, Essig, Weingeist, Urin, durch Auflösungen von kohlensaurem Kali, Salmiak, Bleisalzen und Vitriol. Getrocknete Pholaden werden durch Befeuchten mit Wasser selbst nach Monaten wieder leuchtend. Beccaria (*Comment. Bonon.* 2, 1, 248).

Pyrosoma atlanticum verbreitet ein sehr lebhaftes Licht, und kömmt im Meere oft in solcher Menge vor, dafs man die Fische 15 Fufs tief erkennen kann. Die Temperatur des Wassers, in welches man dieses Thier bringt, wird um 1° C. erhöht, wie dieses auch bei den Salpen der Fall ist. Kuhl (*Schw.* 34, 364).

Das Licht der *Asterias noctiluca* verbreitet sich vom Mittelpuncte aus in die Strahlen; auch die getrennten Strahlen und ihre Stücke leuchten noch eine Zeit lang fort. Viviani.

Die leuchtenden Theile der von Spallanzani beobachteten *Meduse* sind: die grofsen Fühlfäden, der Rand des Deckels und der mit der Oeffnung des Deckels in Verbindung stehende Sack. Diese Theile enthalten als leuchtendes Princip eine, von der salzigen wässrigen Flüssigkeit, zu welcher die ins Trockne gebrachte

Meduse fast ganz zerfliefst, völlig verschiedene dickliche klebrige Flüssigkeit, welche anhaltend brennend stechend schmeckt, und auf der Haut Jucken verursacht (was übrigens auch der Saft von mehreren nicht leuchtenden Medusen thut). Dieselbe läfst sich abschaben, macht damit überzogene Körper leuchtend, und bildet mit Wasser, Harn und vorzüglich mit Milch einige Stunden lang leuchtende Gemische, deren Licht durch Erschütterung und Erwärmen bis zu 37° C. vermehrt, und nach dem Verlöschen wieder hervorgerufen wird, während zu starkes Erhitzen das Licht für immer verschwinden macht. (Solche leuchtende Flüssigkeiten lassen sich auch durch Zerquetschen der ganzen Medusen mit Wasser erhalten; bedient man sich hierzu des Seewassers, so leuchtet das Gemisch nur schwach). — Die Meduse leuchtet im Meere so lebhaft, gleich einer Fackel, dafs man sie einige 100 Schritte weit sehen kann. Sie leuchtet am lebhaftesten, wenn die abwechselnde Zusammenziehung und Erweiterung des Deckels am lebhaftesten erfolgt; und auch Bewegung von aufsen verstärkt das Licht. Mit dem Abnehmen dieser Oscillation mindert sich das Licht, und bei ihrem Aufhören bleibt nur noch ein sehr schwacher Schein übrig, der sich auch nach dem Tode bemerken läfst und erst bei eintretender Fäulnifs verschwindet, und der durch Reiben auf einige Zeit lebhafter wird. Spallanzani.

Das Leuchten der im Wasser befindlichen *Medusa lucida* nimmt durch Erwärmen zu, bis sie in zu heifsem Wasser stirbt. Im Weingeist leuchtet sie ebenfalls lebhafter, stirbt aber bald und verlischt damit. Unter einer ausgepumpten Glocke leuchtet sie im Wasser so stark, wie bei gewöhnlichem Luftdruck. Der elektrische Funken zeigt keine Einwirkung; elektrische Schläge machen das Licht einen Augenblick verlöschen, worauf ein starkes Leuchten erfolgt. Macartney.

Bei der *Pennatula phosphorea* leuchtet nicht der Stamm, sondern blofs die Fahne; und zwar blofs bei freiwilliger oder von aufsen veranlafster Bewegung. Nach dem Tode erfolgt noch Leuchten bei der Berührung, und es dringt aus der Fahne ein leuchtender Schleim hervor. Spallanzani.

Bringt man eine *Physalia* in Weingeist, so verlischt sie augenblicklich, weil sie stirbt. — Die *Zoophyten* leuchten nicht in der Ruhe, sondern bei Anstrengung und damit vermehrter Respiration, sofern Locomotion und Respiration bei ihnen eine und dieselbe Bewegung ist. Ihr Licht mindert sich mit abnehmender Lebenskraft, und verlischt mit dem Tode. Dieses tritt ein bei oft wiederholter Anstrengung und damit angeregtem Leuchten. Tilesius *).

*) Das Leuchten des Meeres zur Nachtzeit, welches bald einen allgemeinen, aber matten Lichtschimmer spendet, bald eine feurige

Es gab einige Menschen, deren Schweifs klebrig und leuchtend war, so dafs das Leuchten sich der Wäsche mittheilte; der Geruch dieses Schweifses war eigenthümlich phosphorisch. (*Crell N. chem. Arch.* 2, 291; *Magaz. naturf. Fr.* 2, 248). Bisweilen leuchten auch in Schweifs gerathene Pferde. Häufiger zeigt der so eben gelassene menschliche Harn Phosphorescenz (*Gilb.* 49, 291; 59, 262). Auch der Harn der Viverra Putorius u. Mephitis soll in dem Augenblick, wo ihn diese Thiere lassen, leuchten. — Leuchten der Thieraugen.

II) Leuchten lebender Pflanzen.

1) *Blitzartiges Leuchten.*

Mehrere gelbe Blumen verbreiten zuweilen nach Sonnenuntergang an heitern Sommerabenden einen blitzähnlichen Schein.

So Tropaeolum majus, Tagetes patula u. erecta, Calendula off., Helianthus annuus, Lilium bulbiferum u. chalcedonicum, und Polyanthes tuberosa. Elis. Linné (*Abh. d. Schwed. Akad.* 24, 291), Haggren (*N. Abh. d. Schwed. Akad.* 9, 59), Johnson (*Schw.* 31, 361).

2) *Stetes Leuchten.*

Einige Pflanzen verbreiten im Dunkeln ein schwaches anhaltendes Licht; wahrscheinlich, sofern sich auch in ihnen eine bei gewöhnlicher Temperatur mit Lichtentwicklung verbrennbare Materie erzeugt, die jedoch nicht sowohl Phosphor, als vielmehr eine Kohlenstoff und Wasserstoff haltende Verbindung seyn möchte.

Fläche darstellt, bald nur da leuchtet, wo es durch Schiffe oder Ruder in Bewegung gesetzt ist, bald einzelne Funken, Sterne, feurige Kugeln, Ketten und Bänder zeigt, scheint aus mehreren der hier angeführten und anzuführenden Lichtentwickelungen zugleich erklärt werden zu müssen.

Das allgemeine Leuchten des Meeres wird, aufser andern Thieren, vorzüglich hervorgebracht durch kleine krebsartige Thiere, deren Licht mehr funkelnd ist, durch Nereiden und durch viele kleine Medusen; beim Filtriren eines solchen Seewassers bleibt das Leuchtende auf dem Filtrum, Sparrmann, Tilesius; die einzelnen leuchtenden Stellen rühren von gröfsern Medusen, von Salpen und Pyrosomen her, welche das lebhafteste Licht ausstrahlen. Tilesius. Aufserdem kann das Meer noch leuchten durch leuchtende Fäulnifs verschiedener Seethiere, und vielleicht auch durch Insolation, für welches letztere auch eine Erfahrung von Hellwig (*Gilb.* 50, 126) spricht.

Die Blätter von Phytolacca decandra leuchteten im September von 9 bis 12 Uhr Nachts bald mit blaugrünem, bald mit gelbgrünem Lichte, je nachdem der Luftzug stärker oder schwächer war, und blieben auch nach dem Abwischen leuchtend. Szüts (*A. Tr.* 8, 2, 54).

Der scharfe Milchsaft von Cipó de Cunanam (einer in Brasilien wachsenden, wahrscheinlich zum Geschlecht Euphorbia gehörenden Pflanze) leuchtet, wenn er bei der Verletzung der Pflanze ausfliefst, mehrere Secunden. Mornay (*Gilb.* 56, 367).

Das Leuchten der in Bergwerken vorkommenden Rhizomorpha subterranea stellata u. aidaela zeigt sich zwar am ganzen Gewächs, jedoch vorzüglich an den weifslichen Triebspitzen; es ist lebhafter bei jüngeren Pflanzen, als bei ältern; lebhafter, wenn sie an nassen, warmen Orten der Grube wachsen, als an trocknen, kalten, und es wird durch Erwärmen bis zu 40° C. verstärkt. Die Rhizomorphen leuchten in Sauerstoffgas lebhafter, als in gemeiner Luft. Sind sie mit letzterer und wenig Wasser in einem Glase eingeschlossen, so leuchten sie oft 9 Tage lang fort, und das Sauerstoffgas derselben ist dann gröfstentheils verzehrt und in ein, nicht ganz gleiches, Maafs von kohlensaurem Gas verwandelt. Haben diese Pflanzen im feuchten Zustande in der Luft zu leuchten aufgehört, so läfst sich das Licht durch elektrische Funken oder durch Sauerstoffgas nicht wieder erwecken; dasselbe wird dagegen oft durch Befeuchten wieder hergestellt, wenn es durch einiges Austrocknen verloren gegangen war. Das Leuchten hört im luftleeren Raume auf, und kömmt beim Hinzulassen von Luft wieder, selbst nachdem sich die Pflanze 2 Stunden im leeren Raume befunden hatte. Eben so hört die Pflanze im Stickgas zu leuchten auf, und leuchtet wieder beim Zutritt von Luft. Dagegen verliert die Pflanze im Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und Chlor-Gas ihre Leuchtkraft für immer, so dafs selbst das Eintauchen derselben in Sauerstoffgas kein Licht erweckt. Bischof. Vergl. auch *Schw.* 44, 65.

Freiesleben sah Rhizomorpha pinnata leuchten.

Nach Linné leuchtet Byssus phosphorea L. oder Dematium violaceum Pers.

Nach Funk und Brandenburg leuchtet die in Höhlen vorkommende Schistostega osmundacea. Dieses ist nach v. Esenbeck's Vermuthung dasselbe Moos, welches Gilbert (*Gilb.* 30, 242) in einer Grube am Harz mit smaragdgrünem Lichte phosphoresciren sah.

Nach Ducluzeau leuchten mehrere Conferven bei Montpellier.

β. *Phosphorescenz faulender organischer Körper.*

Mehrere organische Körper entwickeln nach ihrem Tode Licht, bald noch vor der eigentlichen Fäulnifs, bald mit ihr zugleich.

1) *Leuchten faulender Thiere.*

Es scheint bei einer bestimmten Temperatur, und bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Sauerstoffgas in vielen todten Thieren, besonders den Seefischen, vor der eigentlichen Fäulnifs, eine Zersetzung zu erfolgen, deren Product ein Schleim ist, dessen Bestandtheile in der kleinsten Menge vorhandenen Sauerstoffs unter schwacher Licht- und unbemerklicher Wärmeentwicklung verbrennen.

Sehr selten leuchten menschliche Leichname, so wie das Fleisch der Ochsen, Kälber, Hämmel, Lämmer, Schweine, Hühner, Adler, Schwalben und Schlangen; auch Hühnereier hat man beim Oeffnen einmal leuchtend bemerkt. Am leichtesten leuchten die Seefische, namentlich: Squalus Spinax u. Pristis; Tetrodon Mola; Muraena Helena; Gadus Aeglefinus, Morhua, Merlangus u. virens; Coryphaena Hippurus; Cottus Scorpius u. cataphractus; Pleuronectes Platessa; Scomber Scomber u. Pelamis; Perca marina; Trigla volitans; Clupea Harengus; Salmo Salar u. Trutta. Die Süfswasserfische kann man nur schwierig zum Leuchten bringen, wenn man sie mit Salz eingerieben an einen temperirten Ort legt; Heinrich brachte nach vielen vergeblichen Versuchen auf diese Weise einmal den Esox Lucius zum schönsten, den Silurus Glanis zum schwachen Leuchten. Hulme bewirkte das Leuchten sehr junger Kaulquappen, indem er sie in Kochsalz- oder Glaubersalzauflösung aufbewahrte. Auch leuchten noch die Sepia off., Loligo und andere Arten; nach Leukart todte Aplysien, Doris-Arten und Holothurien; nach Tiedemann todte Seesterne; nach Redi eine Taenia; nach Redi, Spallanzani und Tilesius Medusen, 24 Stunden nach ihrem Tode, und nach einer Beobachtung von Leo Allatius das Ueberbleibsel gekochter Krebse.

Das Leuchten zeigt sich 1 bis 2 Tage nach dem Tode der Thiere, wenn sie sich, weder gekocht noch eingesalzen, in feuchtem Zustande bei einer Temperatur von ungefähr 12 bis 18° C. in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas befinden. Dagegen tritt das Leuchten weder in kohlensaurem und in hydrothionsaurem Gase ein, noch auch, wenn sie durch Zusammenpacken vor dem Luftzutritt verwahrt sind, wo man sie im Winter noch nach 14 Tagen durch Aussetzen an die Luft zum Leuchten bringen kann, z. B. die Schellfische, Heinrich.

Das Leuchten zeigt sich zuerst am Kopfe der Fische, besonders um die Augen herum, dann am Bauch und endlich am Schwanze. Martin (*Schwed. Abhandl.* 23, 224). Nach Dessaignes leuchten vorzüglich die Aponeurosen, Ligamente, Kapseln, Milchen, kurz schleimige Theile, nicht die musculosen; die innern Theile fangen erst an zu leuchten, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt wa-

ren. Es schwitzt aus den Thieren ein anfangs klarer flüssiger Schleim aus, welcher zähe und trübe und damit auch leuchtend wird. DESS. (Ein solcher leuchtender Schleim wurde auch bei dem Fleische der Säugethiere bemerkt). Dieser leuchtende Schleim läfst sich über die Finger und andere fremde Körper verbreiten. HULME bildete eine leuchtende Auflösung desselben in Wasser, Seewasser oder verdünnter Kochsalz-, Glaubersalz- oder Bittersalzauflösung, indem er diese Flüssigkeiten mit Häring- oder Wittlingfleisch zusammenbrachte; es bildete sich nach 3 Tagen ein leuchtender Ring auf ihrer Oberfläche; beim Schütteln wurde die ganze Flüssigkeit leuchtend, oft mehrere Tage lang.

Nach HULME bemerkt man beim Leuchten keine Temperaturerhöhung. Nach DESSAIGNES erzeugt sich während des Leuchtens in der Luft Kohlensäure.

Gefrierkälte unterbricht das Leuchten; geringe Temperaturerhöhung verstärkt es; Siedhitze vernichtet es für immer. HULME. — Mit Entziehung des Wassers geht die leuchtende Kraft des Fisches verloren; z. B. wenn man ihn in einer Flasche aufhängt, in der sich gebrannter Kalk befindet. DESS. Aehnlich wirken vielleicht gesättigte Auflösungen verschiedener Salze, Alkalien, Schwefelalkalien, Säuren, Weingeist, Aether; doch mag ihre lichtzerstörende Kraft noch einen andern Grund haben, da auch verdünnte Säuren, Kohlensäure, Hydrothionsäure und Kalkwasser das Leuchten zerstören. Das durch concentrirte Salzauflösungen aufgehobene Leuchten kann durch Abwaschen mit Wasser wieder hergestellt werden. HULME. Das Leuchten wird verstärkt, aber auch verkürzt durch verdünnte Auflösungen von Kochsalz, Glaubersalz, phosphorsaurem Natron, Bittersalz, Salpeter, Zucker, Honig. HULME. — Ein leuchtender Fisch verliert nach HULME an Helligkeit im luftleeren Raume; nach DESSAIGNES hört er darin zu leuchten auf, und fängt wieder zu leuchten an bei zutretender Luft. In Stickgas, Wasserstoffgas, kohlensaurem und hydrothionsaurem Gase leuchtet der Fisch nur kurze Zeit. DESS., HULME. In ausgekochtem Wasser oder Seewasser verlischt er bald bei abgehaltenem Luftzutritt; so wie Luftblasen hinzukommen, so tritt wieder Leuchten ein, welches je nach der Menge der Luft verschieden lange dauert. In gewöhnlichem fetten Oele leuchtet der Fisch noch 24 Stunden lang; ist aber das Oel ausgekocht, so erlischt er sogleich darin. DESSAIGNES.

Der Fisch, sich selbst überlassen, leuchtet einige Tage fort, bis die stinkende Fäulnifs anfängt, mit welcher das Licht verschwindet.

II) Leuchten faulender Pflanzen.

Auch der völligen Verwesung verschiedener Pflanzentheile geht bisweilen, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und wenig Luft und bei mäfsiger Temperatur, eine Zersetzung

voraus, durch welche eine Materie hervorgebracht wird, welche, gleich dem Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt und dabei viel Licht und wenig Wärme entwickelt. Doch kann diese Materie kein Phosphor seyn (besonders beim Holze, welches keinen enthält), sondern sie ist eher als eine eigenthümliche, aus der Zersetzung der ursprünglichen Bestandtheile hervorgegangene, leicht verbrennliche organische Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu betrachten.

Das Leuchten zeigt sich besonders häufig am *Holze*, sowohl der Wurzel, als des Stammes und der Aeste. Man hat das Leuchten bemerkt beim Holze der Quercus Robur; Fagus Castanea u. sylvatica; Betula alba u. Alnus; Corylus Avellana; Pinus Abies, Strobus, picea u. sylvestris; Juglans regia; und einiger Weidenarten.

Seine Zersetzung mufs bei mäfsiger Feuchtigkeit und fast abgehaltener Luft vor sich gehen, wo es weifs bleibt; bei zu grofser Nässe und bei Luftzutritt zerfällt es zu einem braunen Staube, ohne zu leuchten. Das leuchtende Holz ist oft noch ziemlich fest und wenig zersetzt, und JOHN (*Schw.* 14, 415) sah Holzsplitter einer frischgefällten Fichte leuchten. Verbrauchte Teicheln, aus der Erde genommen, werden häufig leuchtend. Nimmt man, seit einigen Jahren abgestorbene, Wurzeln aus der Erde, und verwahrt sie an einem mäfsig feuchten Orte, so fangen sie häufig nach einigen Tagen an zu leuchten. HEINRICH. — Das Leuchten wird nach DESSAIGNES schon bei + 6° unterbrochen, nach HEINRICH zeigt es sich noch bei 0, zwar schwächer, aber desto länger, über 15 Tage lang. Siedendes Wasser vernichtet das Leuchten auf immer; Holz, in der Luft bis zum Siedpunct erhitzt, erhält durch kaltes Wasser seine leuchtende Kraft wieder. HEINR. — Das Holz verliert seine leuchtende Kraft durch Austrocknen; Holz, welches, der Luft ausgesetzt, nur 2 bis 3 Tage lang leuchtet, leuchtet in feuchtes Fliefspapier eingewickelt 14 Tage lang fort, HEINR.; in einem Gefäfse, welches gebrannten Kalk enthält, hört es schnell zu leuchten auf, DESS.; durch mäfsiges Befeuchten läfst sich das Leuchten einigermaafsen wieder herstellen.

In Sauerstoffgas leuchtet das Holz nicht länger und nicht stärker, als in gemeiner Luft. HEINR. DESS. Nach BÖCKMANN und GÄRTNER leuchtet es darin nicht lebhafter, aber doch länger; nach SPALLANZANI lebhafter. Nach DESS. leuchtet es lebhafter und kürzer in comprimirter Luft; im luftleeren Raum hört es nach ihm allmälig zu leuchten auf; HEINRICH konnte das Leuchten durch Luftverdünnung nicht vermindern. — In Stickgas, Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas leuchtet das Holz nur einige Stunden

fort, und leuchtet dann nach SPALLANZANI von Neuem bei zugelassener Luft; in Salpetergas, Fluorsiliciumgas, Chlorgas, Ammoniakgas, salzsaurem, kohlensaurem und hydrothionsaurem Gas erlischt es in einigen Minuten, und kann nun zum Theil nicht mehr durch Luft zum Leuchten gebracht werden. — Die Phosphorescenz hört erst nach 6 bis 24 Stunden auf in ungekochtem Wasser und fettem Oel und in Quecksilber; schneller in Weingeist, Aether, ausgekochtem Oel, Kalkwasser, Auflösung der Schwefelalkalien, verdünnten Säuren und Salzauflösungen; augenblicklich in Schwefelsäure. Gesättigte Salmiak-, Salpeter- und Kochsalzauflösungen bewirken anfangs stärkeres Leuchten. GÄRTNER, HEINRICH, DESSAIGNES.

Beim Leuchten in Luft oder Sauerstoffgas wird Sauerstoff consumirt und kohlensaures Gas erzeugt ohne beträchtliche Verminderung des Luftumfangs. DESS. — Die aus dem faulenden Holze gepumpte Luft enthält neben viel kohlensaurem Gase ein wenig Sauerstoffgas. DESS. Hieraus erklärt es sich, warum das Holz auch in solchen Medien einige Zeit fortleuchtet, welche kein Sauerstoffgas enthalten, wofern sie nicht zerstörend auf die leuchtende Materie wirken.

Kartoffeln, bis zum anfangenden Keimen im Keller aufbewahrt, zeigten sich einmal beim Zerschneiden leuchtend (*J. Phys.* 33, 225, auch *Gren J. d. Phys.* 2, 429. — KORTUM (*Voigt n. Mag.* 2, 67) sah mehrmals noch ziemlich frische Baldrianwurzeln leuchten. — Frische, im Herbst gesammelte Tormentillwurzeln sah man vorzüglich an denjenigen Stellen leuchten, wo die vorjährigen Knollen gesessen hatten (*Berl. Jahrb.* 1, 174). — Auch Kürbisse, Schwämme und Torf sollen bisweilen phosphoresciren.

GÖBEL (*Schw.* 40, 257) liefs mit Zucker versetzten Himbeersaft in einem Fafs gähren, in dessen Spund sich eine 1 Zoll weite, 3 Fufs lange, bis oben mit demselben Saft gefüllte Glasröhre befand, durch welche das sich bei der Gährung entwickelnde kohlensaure Gas hindurch steigen mufste. Die so in der Röhre aufsteigenden Gasblasen zeigten sich über 1 Stunde lang leuchtend. Das Licht der Blasen war am stärksten da, wo sie aus dem Fasse in die Röhre traten, und es nahm beim Aufsteigen immer mehr ab, und hörte da, wo die Blasen mit der Luft in Berührung kamen, ganz auf. Fing man das Gas auf, indem man die genannte Glasröhre mit einer Gasentwicklungsröhre in Verbindung setzte, so leuchtete es nicht mehr, zeigte sich geruchlos und verhielt sich gegen Ammoniak wie reines kohlensaures Gas. (GÖBEL und SCHWEIGGER leiten diese Lichtentwicklung vermuthungsweise von Elektricität ab; doch könnte dem kohlensauren Gase auch eine sehr kleine Menge einer durch Gährung erzeugten flüchtigen und brennbaren organischen Materie beigemischt gewesen seyn, welche durch den Sauerstoff der Luft, welchen der in der Glasröhre befindliche

Saft wahrscheinlich absorbirt enthielt, unter Lichtentwicklung verbrannt wurde, noch ehe die Blasen im obern Theil der Glasröhre angelangt waren).

B. Lichtentwicklung, hervorgebracht ohne chemische Aenderung des Ponderabile der Körper.

a. Lichtentwicklung nach dem Aussetzen an das Licht.

Sehr viele Körper haben die Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten, wenn sie vorher dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, sie zeigen *Phosphorescenz durch Insolation* oder *Bestrahlung;* wahrscheinlich, sofern sie beim Aussetzen ans Licht einen Theil desselben vermöge schwacher Affinität unverändert in sich aufnehmen, den sie in einem dunklen Raume wieder fahren lassen, weil hier das Bestreben des Lichtes, sich gleichförmig im lichtleeren Raume zu verbreiten, über seine Affinität zum wägbaren Stoffe siegt.

Die *Phosphoren durch Bestrahlung, Lichtsauger, Lichtmagnete,* sind durchsichtige oder undurchsichtige, farblose oder schwachgefärbte, nie schwarze Körper.

Die besten Phosphoren durch Bestrahlung sind nach Heinrich: Diamant (einige Diamanten leuchten jedoch gar nicht), *Bononischer Leuchtstein* (den man erhält durch einstündiges Glühen eines in platte Kuchen geformten, aus eisenfreiem Schwerspathpulver und Traganthschleim gemachten Teigs in einem Windofen zwischen kleinen Kohlen, und noch warm in gutverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, John), Strontianleuchtstein, (der auf dieselbe Weise aus Cölestin bereitet wird), Canton's *Phosphor* (Canton setzte ein Gemenge von 3 Theilen calcinirten Austerschalen und 1 Theil Schwefelblumen einem einstündigen heftigen Feuer aus; Grotthuss schichtete gereinigte und $1/2$ Stunde lang für sich geglühte Austerschalen in einem Tiegel mit Schwefelpulver, so dafs ihre innere Fläche immer nach unten zu liegen kam, und glühte den Tiegel wenigstens 1 Stunde lang im Windofen), Strontianit, Arragonit, Marmor, Kalkspath, Kalksinter, Kreide, schwach gebrannte Austerschalen, *Hombergscher Phosphor* (Chlorcalcium), *Balduinischer Phosphor* (wasserfreier salpetersaurer Kalk). Aufserdem gehört nach Grotthuss zu den besten Lichtmagneten der Chlorophan von *Nertschinsk.* Ferner leuchten vorzüglich stark folgende, von Osann entdeckte Leuchtsteine: *Antimon-Leuchtstein* (geglühte, von Unreinigkeiten befreite Austerschalen abwechslungsweise mit feingepulvertem Schwefelantimon geschichtet, den gutverschlossenen

Tiegel 1 Stunde lang geglüht, nach dem Erkalten die weiſsen Stücke ausgesucht, die gelben und schwarzen fortgeschafft); *Realgar-Leuchtstein* (dieselbe Darstellung, nur Realgar statt Schwefelantimon); *Arsenik-Leuchtstein* (den Teig von einfach-arseniksaurem Baryt und Traganthschleim ½ Stunde lang zwischen Kohlen oder auf thönerner Unterlage geglüht; erscheint graugelb); auch erhält man nach Osann lebhaft leuchtende Körper, wenn man Austerschalen, wie oben, mit Operment, oder mit Musivgold, oder mit Zinnober oder mit einem Gemeng von Schwefel und Zinkblende, oder mit arseniger Säure schichtet, und im verschlossenen Tiegel glüht.

Etwas weniger gut leuchten nach Heinrich: Krystallisirte Boraxsäure, Salmiak, schwefelsaures Kali, Salpeter, krystallisirtes kohlensaures, boraxsaures und schwefelsaures Natron, Steinsalz, Witherit, strahliger Schwerspath von Bologna, Marienglas, Fasergyps, Alabaster, künstlicher schwefelsaurer Kalk, (gemeiner Fluſsspath, Grotthuss), krystallisirtes Bittersalz, krystallisirter Alaun, arsenige Säure, Pharmakolith, frische Zinkblumen, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Weinstein, Benzoesäure, Hutzucker, Milchzucker, gebleichtes Wachs, weiſses Papier (besonders das beinahe bis zum Anbrennen erhitzt gewesene; gelbes und rothes Papier leuchtet beinahe so gut wie weiſses, dunkelblaues leuchtet nicht, Grotthuss), Eierschalen, Korallen, Schnecken, Perlen, Knochen, Zähne, Elfenbein, Leder, Thier- und Menschenhaut.

Ziemlich gut phosphoresciren: Bleiglanz, Weinsteinsäure, ferner Samen, Körner, Mehl, Stärkmehl, Brodkrumen, arabisch Gummi, Federn, Käse, Eigelb, Muskelfleisch, Sehnen, Hausenblase, Tischlerleim, Horn, alle wohl ausgetrocknet; ferner Splint der Bäume, gebleichtes Leinen, gebleichtes Baumwollengarn und andere gebleichte Pflanzenfasern.

Mittelmäſsig leuchten: Eis, Antimonoxyd, Zinkvitriol, Bleiweiſs, Schwefelkies, Alaunschiefer, Basalt, Töpferthon, Walkererde, Baumrinde, Bernstein.

Schwach leuchten: Cölestin, Smalte, Magneteisenstein, Eisenocher, nicht getrocknete Samen, Mehl und Stärkmehl; ferner nach Grotthuss Kupferlasur und Beryll.

Sehr schwach, oft gar nicht leuchten: Glas, Kieselerde, Bergkrystall, Amethyst, Karneol, Prasem, Heliotrop, Sapphyr, Corund, Chrysolith, Spinell, Smaragd, Topas, Turmalin, Hyacinth, Granat, Melanit, Leucit, Adular, gemeiner Feldspath, Zeolitharten, und andere Steine; salzsaures Zinkoxyd, gelbe Blende, Holz, die meisten Arten von Harz und Gummi, Seide, thierische nicht gut getrocknete Stoffe.

Gar nicht leuchten nach Heinrich: Wasser und alle übrige tropfbar-flüssige Körper, Schwefel, Graphit, sämmtliche regulinische Metalle, Baryt, Strontian, Kalk, Apatit, Mennige, rothes

Quecksilberoxyd, frische Pflanzentheile, ungebleichtes Garn von Hanf und Flachs, Erdpech, Bergtheer, Steinkohle, Gagat, Torf, Holzkohle. Ferner nach DESSAIGNES sämmtliche Schwefelmetalle, aufser Operment.

Nach DESSAIGNES leuchten aufserdem noch: Süfserde, Phosphorit von Estremadura, Operment, Spiefsglanzblumen, schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd, salzsaures Zinnoxydul, ein Gemisch von Zinn- und Bleioxyd und unvollkommen gelöschter Baryt, Strontian und Kalk.

Sollen diese Körper im Dunkeln leuchten, so müssen sie zuvor dem Lichte ausgesetzt werden; selbst der durch Glühen bereitete Bologneser Leuchtstein und Cantonische Phosphor leuchtet nicht, wenn man ihn im Dunkeln erkalten läfst, und nicht zuvor dem Lichte aussetzt. JOHN. Die meisten dieser Körper bedürfen des Aussetzens an das unmittelbare Sonnenlicht. Der Cantonische und Bologneser Phosphor, Diamant, Papier, Chlorophan, schwefelsaures Kali und Kochsalz werden schon leuchtend durch reflectirtes Sonnenlicht; die fünf erstgenannten Substanzen schon durch starkes Lampenlicht; der Bononische Leuchtstein und die 3 zuerst genannten Leuchtsteine OSANN's durch das Licht des im Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors; letztere 3 Leuchtsteine (nicht der Bologneser Leuchtstein) auch durch das Licht des im Sauerstoffgas verbrennenden Schwefels, selbst durch das Licht einer 1 Fufs entfernten Talgkerze oder eines 1 Fufs entfernten weifsglühenden Eisens (bei welchem letzteren Versuche sich die Leuchtsteine in einer mit Eis umgebenen Schale befinden); der Cantonische Leuchtstein und einige Diamante allein durch Mondenlicht. Doch steht die Lebhaftigkeit ihres Leuchtens in Verhältnifs mit der Stärke des Lichts, welches dasselbe bewirkt hat. Auch unter Wasser getauchte Körper werden durch Bestrahlung leuchtend. HEINRICH. DESSAIGNES. OSANN.

Unter den farbigen Strahlen des Prisma's wirkt der violette (nach GROTTH. der blaue) und der aufserhalb desselben befindliche unsichtbare am stärksten die Phosphorescenz hervorbringend; dieses nimmt allmälig mit ihrer Brechbarkeit ab; nach HEINRICH bringt der rothe Strahl den Diamant nicht zum Leuchten, nach SEEBECK und GROTTHUSS bewirkt der rothe, und nach SEEBECK auch der neben ihm befindliche unsichtbare Strahl nur ein schwaches Leuchten; Phosphoren, die durch farbloses Licht leuchtend geworden sind, verlöschen im rothen Strahl viel schneller, als im Dunkeln, ja im rothen, durch die Linse concentrirten Lichte augenblicklich. SEEBECK. Auf dieselbe entgegengesetzte Weise verhält sich das durch blaues oder gelbrothes Glas fallende Licht. Allein auch das blaue und violette Licht bewirkt kein so lebhaftes Leuchten, wie das farblose, es müfste denn durch die Linse concentrirt seyn. SEEBECK, GROTTHUSS, OSANN.

In der Kälte von — 31° C. insolirter Chlorophan, Canton'scher und Bononischer Phosphor leuchtet bei + 10° C. lebhafter und länger, als wenn diese Körper bei + 31° C. dem Lichte dargeboten waren. Grotthuss.

Schon eine augenblickliche Bestrahlung bringt, wenngleich kürzeres, Leuchten hervor; eine Bestrahlung, die länger dauert, erweckt kein stärkeres und längeres Leuchten, als eine Bestrahlung von 10 Secunden. Dess. Heinr.

Die Dauer des Leuchtens ist sehr verschieden je nach der Natur der Substanz. Der Canton'sche Leuchtstein, 10 Sec. dem Sonnenlicht ausgesetzt, leuchtet nach Dess. 10 Stunden, nach Grotth. 5 Tage, Chlorophan nach Grotth. 10 Tage, nach Heinr. 30 — 60 Minuten, Realgar-Leuchtstein einige Stunden, Antimon-Leuchtstein 149 Minuten, Arsenik-Leuchtstein 34 Minuten, Osann; Diamant 5 Sec. bis 1 Stunde, gemeiner Flufsspath 1 — 30 Minuten, der Bologneser Leuchtstein 80 Sec. (nach Osann 4 Minuten), die meisten Salze und organischen Stoffe 6 — 20 Sec., die Steine noch kürzer. Dess.

Eben so verschieden nach der Natur der Stoffe ist die Farbe ihres Lichtes. Die meisten zeigen ein weifses Licht, Diamant und Bologneser Leuchtstein ein gelbrothes, Arsenik-Leuchtstein ein gelbrothes, wenn er länger geglüht ist, ein rothgelbes, und nach noch längerem Glühen ein farbloses, Canton'scher Phosphor ein hellgelbes oder rosenrothes oder blafsviolettes, Leuchtstein aus Austerschalen und Zinnober ein gelbes, Antimon-Leuchtstein ein hellgrünes, oder, wenn er anhaltend geglüht worden ist, ein farbloses, Süfserde und Chlorophan ein grünes, Strontian-Leuchtstein ein grünes oder bläuliches, Realgar-Leuchtstein ein blaues, an einigen Stellen purpurrothes und gelbes, Leuchtstein aus Austerschalen und Musivgold oder Blende ein bläuliches, und calcinirte Austerschalen ein rothes und an einigen Stellen ein blafsblaues Licht. Diese Farbe steht in keiner Beziehung zu der Farbe des Lichts, mit welchem der Leuchtstein zum Phosphoresciren gebracht wurde. So leuchtet der mit dem blauen Strahle insolirte Diamant oder Canton'sche Phosphor mit feurigem Lichte. Hieraus schliefst Grotthuss, der Leuchtstein habe das Vermögen, farbloses Licht in gefärbtes, und gefärbtes in anders gefärbtes oder in farbloses zu verwandeln, und er sucht den Unterschied dieser verschiedenen Strahlen nur in der verschiedenen Schnelligkeit der oscillatorischen lateralen Bewegung der Strahlen, da die Schnelligkeit der geraden, propagativen Bewegung dieselbe sey.

Das Leuchten zeigt sich in allen durchsichtigen Medien, die den Leuchtstein nicht zerstören; der Diamant leuchtet in Wasser, Wasserstoffgas, Stickgas, Salpetergas, Heinr.; der Chlorophan in Wasser, Grotth.; der Canton'sche Phosphor im luftleeren Raum und in allen Gasarten, nur zerstören die sauren bald, und das Chlor-

gas sogleich, seine leuchtende Eigenschaft, Dess.; defsgleichen in Wasser und Weingeist, Grotth.

Das Leuchten zeigt sich nach Heinrich bei — 12 eben so gut, wie bei + 25°. Höhere Temperatur verstärkt und verkürzt das Leuchten; hat ein Körper, wie Canton's Phosphor, Chlorophan, bei einer gewissen Temperatur ausgeleuchtet, so leuchtet er wieder, selbst nach Monaten, bei Erhöhung derselben, z. B. durch die Wärme der Hand, Siedhitze, Annähern eines heifsen Eisens, dann aber bedarf er wieder der Insolation, um von Neuem zu leuchten. Canton, Grotthuss, Osann.

Durchscheinende Substanzen, wie Marmor, leuchten auch auf dem während des Phosphorescirens geschlagenen frischen Bruche.

Sämmtliche Leuchtsteine behalten ihr Vermögen zu phosphoresciren, wenn sie nicht chemisch verändert werden, daher einige, wie der Bologneser und Canton'sche Leuchtstein, in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden müssen. Einige von ihnen, wie Diamantpulver, Chlorophan, gemeiner Flufsspath, und schwefelsaures Kali verlieren dies Vermögen durch Glühen; sie erhalten es aber wieder, wenn man einen elektrischen Schlag durch sie hindurch gehen läfst.

Statt durch Insolation, können dieselben Körper auch durch elektrisches Licht zum Phosphoresciren gebracht werden, indem man einen Entladungsschlag durch sie hindurch gehen läfst; Canton's Phosphor wird schon leuchtend, wenn er sich in einer ungefärbten oder blauen gläsernen Röhre befindet, über die man den elektrischen Schlag leitet (in einer gelbrothen Röhre wird er nicht leuchtend). Seebeck. Die Intensität des Leuchtens wächst bis zu einem gewissen Grade mit der Stärke des Schlages; bald zeigt sich nur ein Lichtstreifen nach dem Laufe des Funkens, bald leuchtet die ganze Masse. Heinrich. Das durch Elektricität hervorgebrachte Leuchten hat dieselbe Farbe und Dauer, wie das durch Insolation hervorgebrachte, Dessaignes; nach Grotthuss ist es lebhafter.

b. Lichtentwicklung, hervorgebracht durch Einwirkung der Wärme.

Fast alle Körper, welche durch Insolation leuchten, und noch mehrere andere leuchten, wenn man sie im Dunkeln erwärmt. Es scheint daher, dafs sie bei der gewöhnlichen Temperatur eine gewisse Menge Licht zu innig gebunden enthalten, als dafs dieses schon vermöge seiner blofsen Elasticität im lichtleeren Raume entweichen könnte; dafs aber

die Fähigkeit der Körper, das Licht zu fesseln, mit einer höhern Temperatur abnimmt.

Die Stoffe, welche die Phosphorescenz durch Erwärmung zeigen, sind nicht nur fast alle die, welche dieselbe durch Insolation zeigen, sondern auch diejenigen Diamante, welche nicht durch Insolation leuchten, Heinr.; ferner Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Apatit, die Feile sehr vieler Metalle, (am stärksten leuchtet Zink und Antimon, am schwächsten Gold und Silber; sehr schwach leuchtet nach Dess., nicht nach Heinr., auch Quecksilber), sehr viele schwere Metalloxyde und Metalloxydhydrate, fast sämmtliche erdige Fossilien, wie rother Sapphyr, Bergkrystall, rother Feldspath, rother Glimmer, Asbest, Speckstein, Wedgwood, Wernerit, Dipyr, Tremolith, Kreuzstein, Hauy, Schwerspath, Anhydrit, Bitterspath, Datolith, grüner Sapphyr, brauner Demantspath, gemeiner Quarz, Amethyst, grauer Hornstein, blauer, gelber und weifser Topas, Rubellit, Cyanit, Spodumen, Petalit, Sodalith, grüner, brauner und schwarzer Glimmer, Lasurstein, Obsidian, Mesotyp, Tafelspath, Augit, glasiger Strahlstein, Sphen, Anatas, schwarzer Titansand, Tungstein, Bleivitriol, arseniksaures Blei, Rothgiltigerz, Brewster, Barytocalcit, Children (*Phill. Ann.* 8, 115); ferner Wachs, fette und flüchtige Oele. Ausgenommen sind dagegen diejenigen Körper, welche entweder bei höherer Temperatur schmelzen, oder sich verflüchtigen, wie Kali- und Natronhydrat, Salpeter, salpetersaurer Strontian und Kalk und Ammoniaksalze, welche höchstens bei gelinder Erwärmung ein wenig leuchten, Dess. (ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Braunstein zeigt jedoch nach Döbereiner, *Schw.* 41, 221, Funkensprühen); ferner leuchten nicht durch Erwärmung alle nicht verbrennliche Liquida. Heinrich.

Die niedrigste zur Hervorbringung des Leuchtens erforderliche Temperatur ist nicht nur bei den verschiedenen Materien, sondern auch bei verschiedenen aus derselben Materie bestehenden Individuen verschieden. Bei Canton's Phosphor, Chlorophan, manchem Diamant und weifsem Topas, die bei der gewöhnlichen Temperatur aufgehört haben, im Dunkeln zu leuchten, reicht schon die Wärme der Hand oder Anhauchen, bei ersterem auch Eintauchen in Vitriolöl oder Salpetersäure, welche Erwärmung veranlassen, hin, um Licht zu entwickeln; beim gewöhnlichen Flufsspath mufs die Erwärmung betragen 63 bis 100° C., beim Phosphorit von Estremadura und Adular 100°, beim Diamant 100 bis 250°, bei den natürlichen Formen des kohlensauren Kalks 200 bis 325°, bei den Steinen aus dem Kieselgeschlechte 250 bis 375°, bei den Oelen 94 bis 250° C. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Körper sich in Stücken oder in Pulverform befindet, und ob die erhitzte Unterlage aus Glas, Thon, Porcellan, Eisen, Kupfer, Silber, Quecksil-

Bayerische Staatsbibliothek MÜNCHEN

ber oder Zinn besteht, oder ob der Körper in heifses Wasser geworfen wird.

Körper, die durch Insolation stark phosphoresciren, leuchten auch in der Regel bei der Erwärmung stark, und umgekehrt; doch auch die Phosphorescenz der harten Steine durch Erwärmung ist meistens beträchtlich. Je länger ein Körper durch Insolation leuchtend wird, desto länger leuchtet er in der Regel auch durch Erwärmung, und bei einerlei Körper dauert das durch Erwärmung hervorgebrachte Leuchten länger, als das durch Insolation hervorgebrachte, mit Ausnahme des Diamants, Flufsspaths und anderer durch Insolation sehr lange leuchtender Körper, welche durch Erwärmung gerade kürzer leuchten. Auch steht die Intensität des Lichts in geradem, seine Dauer in verkehrtem Verhältnisse mit dem angewandten Temperaturgrade.

Bei den meisten Körpern ist das Licht sanft ausströmend; bei den Metallfeilen und einigen schweren Metalloxyden und Metallsalzen ist es funkelnd. Dess. Die Farbe des Lichts ist mannigfaltiger, als bei der Insolation, theils weifs, theils violett, blau, grün, gelb, röthlich; derselbe Körper zeigt oft mehrere dieser Farben in den verschiedenen Zeiten der Erwärmung, bald in der eben angegebenen, bald in der verkehrten Ordnung, doch so, dafs immer einige Farben übersprungen werden, und die Farbe des Leuchtsteins hat keinen Einflufs auf die des Lichts. Heinr. — Das ausströmende Licht läfst sich wie gewöhnliches Licht durchs Prisma in ein Farbenspectrum zerlegen. Dessaignes.

Die unorganischen Körper leuchten gleich gut in Luft, Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, kohlensaurem Gas, im luftleeren Raum, in Wasser und Oel; die organischen leuchten dagegen nur in der Luft und noch besser im Sauerstoffgas, ihr Leuchten ist daher zu den Verbrennungserscheinungen zu zählen. Dess. Nur beim Leinöl unterschied Dessaignes ein schon bei 125° sich auch im kohlensauren Gase einstellendes schwächeres Leuchten von dem stärkern Leuchten, welches bei höherer Temperatur und nur bei Zutritt von Sauerstoff sich zeigt. Das Leuchten des siedenden Leinöls hört beim Auspumpen der Luft mittelst der Luftpumpe auf, und beginnt wieder beim Zulassen von Luft. Auf Papier kann man mit einem heifsen, nicht glühenden, Eisen leuchtende Buchstaben schreiben; so leuchten auch die von erhitztem Papier aufsteigenden Dämpfe in Berührung mit einem heifsen Eisen; auch Holz und Zucker, mit einem heifsen Eisen berührt, leuchten. Grotthuss.

Haben die Körper bei einer gewissen Erwärmung zu leuchten aufgehört, so leuchten sie wieder bei stärkerer; sie scheinen aber dann immer wieder dem Lichte ausgesetzt werden zu müssen, wenn sie die Phosphorescenz durch Erwärmung wiederholt zeigen sollen. Zu starkes Erwärmen bringt zwar ein augenblickliches sehr lebhaftes Leuchten hervor, benimmt aber mehreren Körpern, wie den

schweren Metallen, ihren Oxyden und Salzen die Eigenschaft, in der Folge wieder zu leuchten; so leuchtet schon die Metallfeile nicht, wenn man während dem Feilen zu stark aufgedrückt hat. Dess. Vielen andern Körpern kann man die Fähigkeit zu phosphoresciren durch halbstündiges Rothglühen nehmen, z. B. den Edelsteinen, dem Glase, dem Kiesel, Thon, Talk, Schwerspath, kohlensauren Strontian, kohlensauren Kalke, Flufsspath und mehreren andern Salzen der Alkalien und Erden, die zum Theil durch Glühen ihr Krystallwasser verlieren. Die Leuchtkraft wird aber wieder hergestellt durch elektrische Schläge, auch wenn man sie durch ihr mit Wasser zu einem Teig gemachtes Pulver leitet (so bei Kalk, Flufsspath, Schwerspath); bei den Salzen, die durch Glühen ihr Krystallwasser verloren haben, schon durch Aussetzen an die Luft, Anhauchen oder Befeuchten (und zwar leuchten einige Salze nach dem Befeuchten mit Wasser wieder durch Wärme, wiewohl schwach, ohne dafs man sie zuvor dem Lichte aussetzt, Dess., Grotth.); bei kohlensaurem Strontian und Kalk durch Weifsglühen. Heinr., Dess. Chlorophan, der durch Glühen seine Leuchtkraft verloren hat, liefert durch Auflösen in Salzsäure und Abdampfen Krystalle von Flufsspath, welche beim Erwärmen nicht oder sehr wenig leuchten, während frischer Chlorophan, oder geglühter, welchem durch den elektrischen Funken die Leuchtkraft wiedergegeben ist, auf dieselbe Weise mit Salzsäure behandelt, Krystalle liefert, die beim Erwärmen leuchten. Bringt man geglühten und ungeglühten Chlorophan in Salzsäure, und fällt ihn durch Ammoniak, so leuchtet der Niederschlag des ersteren mit schwach bläulichweifsem, des letzteren mit lebhaft smaragdgrünem Lichte. Schlägt man die salzsaure Auflösung des ungeglühten Chlorophans durch Schwefelsäure nieder, so leuchtet der erhaltene Gyps fast so lebhaft, wie der Chlorophan, nur mit etwas anderem Lichte; fällt man gewöhnlichen salzsauren Kalk durch Schwefelsäure, so erhält man als Niederschlag einen Gyps, der gar nicht leuchtet. Grotthuss. — Löst man auf der einen Seite geglühtes, auf der andern geglühtes und hinterher elektrisirtes Kochsalz in Wasser auf und dampft beide Auflösungen ab, so dampft letztere Auflösung unter Auswittern schneller ab, und liefert ein beim Erwärmen lebhafter leuchtendes Salz. Grotthuss. — Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde und Kieselerde verlieren durch Glühen nicht die Eigenschaft zu leuchten. Dessaignes.

c. *Lichtentwicklung durch mechanische Gewalt.*

Es leuchten durch Reiben oder Stofs fast dieselben Stoffe, welche durch Insolation, oder Erwärmung leuchten. Wahrscheinlich entwickelt sich hierbei dasselbe gebundene Licht aus ihnen, welches auch bei der Erwärmung frei wird, wefs-

halb auch mit der Temperaturerhöhung die Lebhaftigkeit des durch den Stofs entwickelten Lichts zunimmt. — Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 22, 33) leitet das durch Druck entwickelte Licht von Elektricität ab; stofsen z. B. auf der See 2 Eismassen zusammen, so werden sie durch den starken Druck in einen entgegengesetzt elektrischen Zustand gebracht; hört dann der Druck auf, so vereinigen sich die 2 entgegengesetzten Elektricitäten wieder und erzeugen so Licht. — In der That ist manche Lichtentwicklung durch Reiben ausgemacht elektrischer Natur, wie die des schwefelsauren Chinins.

Die auf Veranlassung einer mechanischen Gewalt leuchtenden Stoffe sind nach Dessaignes: Die des Leuchtens durch Insolation oder Erwärmung fähigen Diamante, chlorsaures Kali, Schwerspath, kohlensaurer Strontian, gebrannter Kalk, Canton'scher Leuchtstein, Flufsspath, mancher salinischer Marmor, Dolomit, Arragonit, Anhydrit, Homberg'scher Phosphor, Phosphorit von Estremadura, Glas, Porcellan, alle Edelsteine und glasartige Steine (am stärksten von ihnen Milchquarz und Adular, am schwächsten Jaspis), Blende, Calomel, Sublimat, schwefelsaures und phosphorsaures Quecksilber; gemeiner Zucker und Harze. Unter den tropfbaren Flüssigkeiten leuchten: Wasser, Kaliauflösung, Essigsäure, Alkohol, Schwefeläther, flüchtiges Oel und Olivenöl; unter den elastischen Flüssigkeiten: Luft und Sauerstoffgas. Aufser diesen von Dessaignes genannten Substanzen leuchten: Steinmark und, nach Bonastre, Mannazucker und seine sogenannten Sousresines; auch leuchtet nach Mills (*Phill. Ann.* 7, 235) zur Trockne abgedampfter und bis zu 121° C. erhitzter essigsaurer Kalk beim Reiben mit einem Spatel.

Nicht leuchtend zeigen sich nach Dessaignes: Alle Metalle, alle Schwefelmetalle, aufser Blende; Kali- und Natronhydrat; alle Ammoniak-, Kali- und Natronsalze, mit Ausnahme des chlorsauren Kali's; Gyps; alle schwere Metalloxyde; alle Steine, welche viel schweres Metalloxyd enthalten; alle schwere Metallsalze, mit Ausnahme der erwähnten Quecksilbersalze; alle Pflanzenstoffe, ausser Zucker, Harz und die angeführten Flüssigkeiten; alle thierische Stoffe.

Das Leuchten zeigt sich 1. beim Reiben. Der Diamant allein leuchtet schon, mit Wolle oder einer Bürste gerieben; Canton'scher und Homberg'scher Phosphor, Dolomit, Tremolith, Steinmark, gewisse Blenden, Sublimat und Zucker beim Kratzen mit einer spitzen Feder; die härtern Körper, wie Edelsteine, beim Aneinanderreiben, oder beim Kratzen mit Eisen, Stahl oder Kupfer.

2. Beim Schlagen mit einem hölzernen oder stählernen Hammer. Auf diese Weise leuchten sämmtliche Edelsteine, aufser Diamant; Marmor, gewisse Blenden und Zucker.

3. Die flüssigen Stoffe zeigen das Licht, wenn sie in einer dicken Glasröhre rasch comprimirt werden.

Das Licht ist weifs, gelb, roth, blau, je nach der Natur der Stoffe; seine Dauer ist meistens nur augenblicklich; nur der geriebene Diamant leuchtet 1 Minute lang, und auch der Adular leuchtet längere Zeit und durch die ganze Masse, wenn er durch den Stofs Sprünge bekommen hat.

Die Stärke des Lichts ist bei demselben Körper desto gröfser, je mehr er zuvor erwärmt wurde; nur, wenn der Körper bis zum Rothglühen erhitzt ist, so zeigt er kein Leuchten mehr. Ein stark erkälteter Körper zeigt auf den Stofs gar kein oder nur schwaches Leuchten.

Erhitzt man Schwerspath, kohlensauren Baryt und Strontian, Kalkstein, Kreide, Dolomit, CANTON's und HOMBERG's Phosphor und Bittererde bis zum Roth- oder Weifsglühen, und schlägt sie, sobald sie nicht mehr glühen, so zeigt sich ein länger dauerndes Leuchten, Diese Lichtentwicklung ist vielleicht von einer anderen Art.

Das Leuchten findet auch statt im luftleeren Raume und in Wasser, wenn dieses nicht auflösend einwirkt.

Diamante, die durch Reiben nicht leuchtend werden, werden es, wenn man sie stark aneinander reibt, wodurch sich feine Sprünge im Innern bilden. DESSAIGNES.

Beim Aneinanderreiben vieler leuchtender und auch nicht leuchtender Substanzen zeigt sich ein besonderer Geruch; beim Aneinanderreiben von Quarz in der Luft wird ein schwarzes Pulver abgerieben, im Wasser ein weifses. DESS. *).

*) Es scheint auch durch *Ausdehnung von Gasarten* Licht entwickelt zu werden, da ein mit einer Blase überbundener und exantlirter Cylinder bei dem durch den Luftdruck bewirkten Reifsen der Blase im Dunkeln sich mit einem um so hellern Lichte gefüllt zeigt, je luftleerer der Cylinder gemacht war. DESSAIGNES (*Gilb.* 49, 310). Doch läfst sich auch diese Thatsache erklären aus der Compression, welche die zuerst eindringende Luft von der schnell nachfolgenden erleidet. — Hierher gehört auch die Lichtentwicklung bei Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds, Iodstickstoffs, Chlorstickstoffs, Chloroxyduls und Chloroxyds, wo die Lichtentwicklung ebenfalls entweder aus der Ausdehnung der freiwerdenden Gase, oder aus der Zusammendrückung, welche hierbei die umgebende Luft, oder ein anderer gasförmiger Körper erleidet, zu erklären ist. — Das beim Losschiefsen von Windbüchsen häufig erscheinende Licht zeigt sich nach LEYSER (*Gilb.* 8, 340) blofs bei solchen mit eisernem Laufe, nicht bei solchen, deren Lauf mit Messing ausgefüttert ist. Nach LEYSER'S und vorzüglich nach HART'S (*Qu. J. of Sc.* 15,64) Beobachtung zeigt sich das Windbüchsenlicht nur dann, wenn etwas Staub in den Lauf gekommen ist, und Pulver von Zucker oder Flufsspath bewirkt dasselbe. Demnach wäre nicht Ausdehnung oder Zusammenpressung der Luft, sondern Reibung die Ursache dieser Lichtentwicklung;

d. *Lichtentwicklung, Cohäsionsäufserungen begleitend.*

α. *Lichtentwicklungen bei Krystallisation.*

Mehrere Salze, aus ihrer Auflösung in Wasser krystallisirend, so wie die aus der Dampfform in Krystallgestalt übergehende Benzoesäure zeigen hierbei oft ein lebhaftes funkelndes Leuchten, während dieselben Materien in andern Fällen, unter scheinbar gleichen Umständen, nichts der Art zeigen.

Pickel bemerkte bei der Krystallisation des schwefelsauren Kali's in allen Theilen des Kessels blitzähnliche Erscheinungen, 1 Stunde anhaltend. Eben so sah Schönwald beim Abdampfen und Krystallisiren einer Lösung von 1 Theil Kochsalz auf 1 bis 2 Theile schwefelsaures Kali Funken herausfahren, und fand die entstandenen Krystalle beim Reiben leuchtend. Schiller löste ein heftig geschmolzenes Gemeng von schwefelsaurem Kali, Weinstein und wenig Kochsalz in heifsem Wasser auf und filtrirte; während dem Krystallisiren fuhren mehrere Stunden hindurch Blitze durch die Flüssigkeit, und die Krystalle leuchteten noch, als er sie einige Tage später mit dem Spatel abstiefs. Nach Giobert leuchtet das schwefelsaure Kali nicht beim Krystallisiren, wenn es schwefelsaure Bittererde beigemischt enthält; das Leuchten zeigt sich am ersten, wenn die Flüssigkeit nicht zu sehr abgedampft ist und erst beim Erkalten krystallisirt, während sich beim langsamen Verdampfen kein Licht zeigt; je gröfser die Oberfläche des Gefäfses, desto lebhafter das Licht; auch scheint vorhergehendes Aussetzen der Flüssigkeit an das Sonnenlicht das Leuchten zu verstärken; die Krystalle leuchten am stärksten nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, hören aber zu leuchten auf, wenn man sie auf Fliefspapier trocknet. Krystalle, welche sich aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd und Kali bei — 12° C. abgeschieden hatten, zeigten, nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, ein halbstündiges Funkensprühen. Herrmann. Die Auflösung von einigen Pfunden schwefelsaurem Kali, bei + 20° C. krystallisirend, leuchtete 2 Stunden lang; selbst in die Hand genommene Stücke der Krystallrinde fuhren zu leuchten fort, und ihr Licht verstärkte sich beim Zerreiben; fuhr man mit einem Glasstabe auf der unter der Flüssigkeit befindlichen Krystallrinde hin, so leuchteten die Striche. Als man dieselbe Salzmasse durch Erhitzen der darüber befindlichen Flüssigkeit wieder löste, und dann wieder durch Erkälten zum Krystallisiren brachte, so zeigte sich das Leuchten nicht mehr. Berzelius u. Wöhler.

wenn nicht die Versuche von Schweigger (*Schw.* 40, 22), nach welchen vor die Mündung gehaltener zusammengewundener Metalldrath und Quarzdruse Lichtentwicklung veranlassen, noch zu einer andern Erklärungsweise nöthigen.

Eine gesättigte Auflösung von flufssaurem Natron, sehr langsam abgedampft, zeigte viele lebhafte blafsgelbe Lichtfunken, die bald von diesem, bald von jenem Puncte der sich bildenden Krystalle hervorschossen, und erst verschwanden, als die Flüssigkeit völlig verdampft war. Bei Wiederholung des Versuchs mit demselben Salze und Gefäfse zeigte sich nichts mehr. Berzelius.

Eine Auflösung von salpetersaurem Strontian, die lange Zeit der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesen war, zeigte beim Abdampfen in einem Gefäfse von Steingut und Krystallisiren viele Fünkchen, die besonders beim Berühren der Krystalle mit einem Glasstabe oder Metalldrathe und auch beim Schütteln zum Vorschein kamen. Beim Wiederauflösen und Wiederkrystallisiren liefs sich diese Erscheinung bei der mannigfachsten Abänderung des Versuchs nicht wieder hervorrufen. Pfaff.

Bei der Sublimation von, mit $^1/_6$ Kohlenpulver gemengter, Benzoesäure auf einem mit einer Glasglocke bedeckten und erhitzten Teller sah Hübner unzählige Funken auf- und niedersteigen, so lange als dieselbe dauerte.

β. *Lichtentwicklung bei der innigeren Vereinigung der Theile eines lockern Körpers.*

Verschiedene Materien, die theils schon für sich locker sind, theils dadurch locker werden, dafs sie beim Erhitzen Wasser verlieren, einer fast bis zum Glühen gehenden Hitze ausgesetzt, zeigen, nachdem sie ihr Wasser schon bei niedrigerer Temperatur verloren haben, ohne weitere Gewichtsänderung, ein lebhaftes, sich durch die ganze Masse fortpflanzendes *Erglimmen,* nach welchem sie sich viel weniger in verschiedenen Flüssigkeiten auflöslich, also cohärenter zeigen, als zuvor. Dieses Erglimmen läfst sich daher als eine Folge der durch Cohäsion bewirkten nähern Aneinanderrückung gleichartiger Theile betrachten. — Berzelius dagegen sieht dies Erglimmen als eine Wirkung der Affinität an; denn da alle Materien, die bis jetzt diese Erscheinung darboten, zusammengesetzt sind, so setzt er voraus, ihre Bestandtheile (z. B. beim Eisenoxyd das Eisen und der Sauerstoff) seyen früher loser verbunden gewesen, und sie treten beim Erhitzen in eine innigere Verbindung. Diese Ansicht setzt voraus, dafs 2 Stoffe nach demselben Verhältnisse 2 verschieden innige Verbindungen liefern können; ob dieses atomistisch denkbar ist, und ob man eine solche Voraussetzung ohne anderweitige Belege anzunehmen habe, verdient eine weitere Prüfung.

Folgende Materien zeigen das Erglimmen: Zirkonerdehydrat, Chromoxydulhydrat, Eisenoxydhydrat, höchst basisches arseniksaures Eisenoxyd, Gadolinit, Rhodiumoxyd, einige Verbindungeu der antimonigen und Antimonsäure mit schweren Metalloxyden und einige Kohlenstoffmetalle, z. B. das bei der trocknen Destillation des Berlinerblau's zurückbleibende Kohlenstoff-Eisen.

Zweites Kapitel.

Wärme.

BOERHAVE *Elementa chemiae.* 1, 126—424.
BERGMAN de materia caloris. *Opusc.* 3, 418.
SCHEELE die Eigenschaften der Hitze; in s. *Abhandl. von Luft und Feuer.* 53.
CRAWFORD Versuche und Beobachtungen über die thierische Wärme. Leipz. 1789.
DALTON neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft. 1, 1.
PICTET essais physiques sur le feu. Gen. 1790.
LESLIE Inquiry into the Nature of Heat. 1804.
DELAROCHE sur le calorique rayonnant. *J. Phys.* 75, 201.
DESPRETS sur le refroidissement des metaux dans l'air. *Ann. Chim. Phys.* 6. 184.
DULONG et PETIT sur les lois du refroidissement. *Ann. Chim. Phys.* 7, 225 u. 337; auch *Schw.* 25, 325 u. 343.
POISSON. *Ann. Chim. Phys.* 19, 337; 23, 337 (auch *Gilb.* 76, 269); 26, 225; 27, 236.
FOURIER. *Ann. Chim. Phys.* 4, 128; 6, 259; 27, 236 (auch *Pogg.* 2, 358); 28, 337.
HERAPATH. *Phill. Ann.* 1, 273, 340, u. 401; 2, 50, 89, 201, 256, 303, 363, 434 u. 462; 3, 16, 29, 290; 7, 349. vgl. auch: *Phill. Ann.* 2, 223, 390 u. 418.
URE Versuche über die Wärme. *Phil. Transact.* 1818, II, auch *Schw.* 28, 329.
RUMFORD'S Abhandlungen über die Wärme. *Gren J.* und *Gilb.*
BÖCKMANN Versuche über die Wärmeleitung verschiedener Körper. Carlsr. 1812.
LAVOISIER u. LAPLACE über Ausdehnung der Körper durch Erwärmung. *Schw.* 25, 355.
GAY-LUSSAC über die Ausdehnung der Gasarten und Dämpfe durch die Wärme. *Gilb.* 12, 257.
— über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten durch Wärme. *Ann. Chim. Phys.* 2, 130.
DULONG et PETIT sur les lois de dilatation etc. *Ann. Chim. Phys.* 2, 240; auch *Gilb.* 58, 254.
— — recherches sur la mesure des temperatures etc. *Ann. Chim. Phys.* 7, 113; auch *J. Phys.* 86, 113; auch *Schw.* 25, 304.

GADOLIN über die unbedingte Wärme der Körper. *Crell Ann.* 1786, 1, 263 u. 340.
WILKE über die eigenthümliche Menge des Feuers in festen Körpern. *N. Abh. der Schwed. Akad. der Wiss.* 1782, 2, 489.
LAVOISIER et LAPLACE sur la chaleur; *Mem. de l'acad. des sciences.* 1780. 355; auch *Crell Ann.* 1787, 1, 263, 344 u. 546; 2, 62.
MAYER über die Gesetze und Modificationen des Wärmestoffs. Erlang. 1791. MAYER über die specif. Wärme verschiedener Holzarten. *Crell Ann.* 1798, 1, 443.
DELAROCHE et BÉRARD sur la chaleur specifique des differens gas. *Ann. Chim.* 85, 72 u. 113.
PETIT et DULONG quelques points importans de la théorie de la chaleur. *Ann. Chim. Phys.* 10, 395; auch *J. Phys.* 89, 81, Ausz. *Schw.* 28, 121.
CLEMENT et DESORMES du zero absolu de la chaleur et du calorique specifique. *J. Phys.* 89, 312 u. 428.
NAVIER sur la variation de temperature, qui accompagne les changemens de volume des gas. *Ann. Chim. Phys.* 17, 373.
GAY-LUSSAC sur le calorique du vide. *Ann. Chim. Phys.* 13, 303.
HAYKRAFT über die specifische Wärme der Gase. *Transact. of the R. Soc. of Edinb.* 10, 195; auch *Gilb.* 76, 289.
GAY-LUSSAC über die Verdampfung der Körper. *Gilb.* 27, 147, auch *N. Gehl.* 5, 655.
LESLIE neues Verfahren, das Frieren hervorzubringen. *Gilb.* 43, 373. Ferner: *Schw.* 20, 467.
CONFIGLIACHI Versuche über die Kälte, welche durch das Verdünsten entsteht. *Gilb.* 43, 341.
CLEMENT u. DESORMES über den neuen Procefs des Gefrierens u. s. w. *Ann. Chim.* 78, 183, auch *Gilb.* 43, 378.
MUNCKE über die Elasticität und Dichtigkeit der Dämpfe. *Schw.* 22, 1; ausführlicher in s. *physikal. Abhandl.* Giefsen 1816.
GAY-LUSSAC über die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten. *Gilb.* 45, 332.
— über das Verdampfen in der Luft. *Ann. Chim. Phys.* 21, 82; Ausz. *Schw.* 35, 411.
DESPRETS über das specifische Gewicht der Dämpfe. *Ann. Chim. Phys.* 21, 143.
— sur les chaleurs latentes de diverses vapeurs. *Ann. Chim. Phys.* 24, 323.
CAGNIARD DE LA TOUR über Dampfbildung. *Ann. Chim. Phys.* 21, 127 u. 178; 22, 410.
RUMFORD über die Wärme, die sich beim Verbrennen entwickelt u. s. w. *Gilb.* 44, 1; 45, 306.
WALKER über die Hervorbringung künstl. Kälte. *Gren N. J.* 3, 48.
FOURCROY u. VAUQUELIN; ROUPPE; GUYTON-MORVEAU; VAN MONS; HASSENFRATZ u. A. Versuche über die künstl. Kälte. *Scher. J.* 3, 49.
GAY-LUSSAC sur le froid produit par la dilatation des gas. *Ann. Chim. Phys.* 9, 305.
POUILLET über Wärmeentwicklung durch Benetzung. *Ann. Chim. Phys.* 20, 141; auch *Gilb.* 73, 356; Ausz. *Schw.* 36, 193.

Synonyme: Wärmestoff, Wärmematerie, Chaleur, Calorique.

Unter Wärme, Wärmestoff, versteht man denjenigen Stoff, von dem man annimmt, dafs sein Uebergang in unsern

Körper das Gefühl von Wärme und Hitze, sein Entweichen das Gefühl von Kälte erregt.

Physikalische Eigenschaften:

1. Sie ist unsichtbar.

2. Ohne Gewicht.

Vitriolöl und Wasser wiegen gleichviel vor und nach dem Mischen und Erkalten. Das Wägen kalter und erhitzter Kugeln in der Luft beweist nichts.

3. Sie ist sehr elastisch, zeigt grofses Ausdehnungsbestreben.

Zwei leichtbewegliche Körper, die man im luftleeren Raume erhitzt, stofsen sich ab, ein Beweis, dafs die Wärme an und für sich repulsiv ist. FRESNEL (*Ann. Chim. Phys.* 29, 57 u. 107).

4. Durch den leeren Raum und durch die elastischen Flüssigkeiten*) verbreitet sie sich von ihrem Entstehungsquell aus in geraden Richtungen, als *strahlende Wärme*, mit einer grofsen noch nicht gemessenen Geschwindigkeit. Ihre Intensität nimmt ab mit dem Quadrate der Entfernung vom Entstehungspuncte.

Die Wärmestrahlen lassen sich gleich den Lichtstrahlen durch Metallspiegel concentriren, aber nicht durch Glasspiegel und Linsen, von denen sie fast gänzlich verschluckt werden. Setzt man 2 metallene Hohlspiegel 77 Fufs weit gegeneinander, und bringt man in den Focus des einen einen heifsen Körper, so steigt das Thermometer im Focus des andern augenblicklich, so wie sich auch Zun-

*) Nach DUFAY, MAICOCK, PREVOST und DELAROCHE auch sehr wenig durch dünnes Glas, und zwar um so leichter, je mehr sich der Wärmequell der Glühhitze nähert; die durch eine Glasscheibe gefallenen Strahlen verlieren nach letzterem beim Hindurchstrahlen durch eine zweite verhältnifsmäfsig viel weniger Wärme. In dem Focus einer planconvexen Linse, welche man gegen die Flamme des ölerzeugenden Gases hält, steigt ein kleines Quecksilberthermometer um 2,5° C., während die Linse nicht merklich erhitzt wird. BRANDE (*Phil. Transact.*; auch *Ann. Chim. Phys.* 19, 201). Hält man die Materien des Lichts und der Wärme für identisch, so läfst sich annehmen, dafs sich die Wärmestrahlen um so mehr den Lichtstrahlen nähern, je geschwinder ihre Bewegung ist; aus glühenden Körpern werden die Wärmestrahlen schneller ausströmen als aus dunkeln, also erstere eher durch Glas hindurchgehen; diejenigen Wärmestrahlen, welche durch Glas gefallen sind, sind die schnelleren, und sie werden auch durch ein zweites Glas gröfstentheils hindurchfallen. RITCHIE.

der entzündet; — Eis im Brennpuncte des einen Spiegels bewirkt augenblickliche Erkältung im Brennpuncte des andern; — ein in der Mitte zwischen beiden Spiegeln hängendes Thermometer wird nicht merklich afficirt. Pictet (*Gilb.* 13, 120). Die Wärmestrahlen eines dunkelroth glühenden Körpers lassen sich gleich den Lichtstrahlen polarisiren, so dafs sie von der zweiten Fläche, je nach deren Lage, zurückgeworfen werden und ein Thermometer erwärmen, oder nicht. Bérard (*Gilb.* 46, 384).

Ein im luftleeren Raume oder in der Luft befindlicher Körper, dessen Temperatur von der des Mediums abweicht, strahlt je nach der Natur seiner Oberfläche verschieden leicht die überschüssige Wärme aus, oder saugt die fehlende Wärme ein, hat also ein verschiedenes *emittirendes* und *absorbirendes Vermögen*, welchen beiden das *zurückhaltende* und *reflectirende Vermögen* entgegengesetzt ist, so dafs letztere in dem Maafse zunehmen, wie erstere abnehmen, und umgekehrt. Setzt man das strahlende Vermögen einer mit Lampenrufs überzogenen Fläche zu 100, so ist das einer mit Harz überzogenen Fläche 96, bei Siegellack 95, bei Kronglas 90, bei Tusch 88, bei Eis 85, bei Hausenblase und Mennige 80, bei Graphit 75, bei polirtem Blei 19, bei polirtem Eisen 15, bei polirtem Zinn, Kupfer, Blei, Gold 12. Leslie. Gewöhnlich nimmt man an, ein in Luft oder luftleerem Raume befindlicher Körper sende beständig einen Theil seiner Wärme in Strahlen aus, die Temperatur der umgebenden Körper sey, welche sie wolle; aber, weil die umgebenden Körper auf dieselbe Weise Wärme ausstrahlen, so empfange ersterer in demselben Augenblick Wärme von diesen, in welchem er an sie ausstrahlt. Haben die umgebenden Körper einerlei Temperatur mit ersterem, so sey die emittirte und absorbirte Wärme gleich, und der Körper bleibe auf seiner vorigen Temperatur; seyen die umgebenden Körper kälter, so strahle er mehr aus, als er empfange, und er erkalte; und umgekehrt, wenn die umgebenden Körper heifser sind. — Es ist jedoch wohl überflüssig, ein solches Hin- und Herwandern der Wärme anzunehmen; sind 2 durch Luft oder luftleeren Raum getrennte Körper gleich heifs, so ist in beiden die Elasticität der Wärme gleich grofs; es wird die eine Elasticität die andere im Zaume halten und umgekehrt, und es wird in beiden Körpern die Wärme in völliger Ruhe bleiben; ist dagegen der eine Körper kälter, so ist die Spannung der Wärme in demselben geringer, und gemäfs der Differenz dieser Spannung wird aus dem heifsen Körper ein Theil Wärme in den kalten Körper strahlen, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

Die Schnelligkeit des Erkaltens im luftleeren Raume nimmt aufserdem zu: 1. je kleiner die Masse; 2. je vergröfserter die Oberfläche; 3. je geringer die Wärmecapacität der Materie ist; 4. je heifser zu erkältender Körper und Medium, bei gleicher Differenz der Temperaturen (so erkaltet ein bis zu 100° erhitztes Thermo-

meter langsamer in einem bis zu 0° erkälteten luftleeren Raume, als wenn es sich, bis zu 180° erhitzt, in einem luftleeren Raume von 80° Temperatur befände). Dulong u. Petit.

5. Durch die tropfbar-flüssigen und festen Körper und auch durch die elastischen Flüssigkeiten, nachdem sie durch die Anziehung derselben in ihrer strahlenden Bewegung gehemmt ist, verbreitet sich die Wärme langsam, kriechend, sie wird von ihnen *geleitet*.

Die besten *Wärmeleiter* sind die Metalle, die schlechtesten die tropfbaren Flüssigkeiten, in welchen jedoch, wenn ihnen die Wärme von unten zugeführt wird, vermöge einer durch das veränderte specifische Gewicht hervorgebrachten *Strömung* ebenfalls eine gleichförmige Vertheilung erfolgt. Erhitzt man gleich lange und breite und gleich schwere, mit Wachs überzogene Metallstäbe gleich stark am einen Ende, so schmilzt das Wachs bei Kupfer 3,5, bei Silber 2,5 und bei Platin und Palladium nur 1 Zoll weit. Wollaston. Setzt man die leitende Fähigkeit von Ziegelstein und Porcellan = 1, so ist sie bei Marmor 2, bei Blei 16, bei Zinn 30, bei Zink 31, bei Eisen 32 und bei Kupfer 77. Desprets (*Ann. Chim. Phys.* 19, 97). Poröse Körper leiten besonders schlecht, z. B. die organischgebauten, wie Holz, Wolle, Federn u. s. w. Rumford's Behauptung, daſs tropfbare Flüssigkeiten gar nicht leiten, ist durch Thomson und Murray (*Gilb.* 14, 129 u. 158) widerlegt.

Das Erkalten erwärmter Körper in Luft und Gasarten hängt theils von der, auch im leeren Raume stattfindenden Ausstrahlung ab, theils von der unmittelbaren Ueberführung der Wärme an die den Körper umgebenden Lufttheilchen. Auf letztere hat die Natur der Oberfläche keinen Einfluſs, deſsgleichen nicht die verschiedene absolute Temperatur bei derselben Temperaturverschiedenheit zwischen erhitztem Körper und umgebender Luft, so lange diese dieselbe Elasticität behält, ihre Dichtigkeit möge auch vermöge veränderter Temperatur noch so sehr verändert seyn. Dagegen wird die Schnelligkeit der Erkaltung durch Berührung verändert: 1. Mit Veränderung der Elasticität der Luftarten, sofern mit ihrer durch mechanische Verdünnung verminderten Elasticität die Erkaltung in einem Verhältnisse erlangsamt, welches bei den verschiedenen Gasarten verschieden ist; 2. je nach der verschiedenen Natur der Gasarten, sofern die Erkaltung am schnellsten in Wasserstoffgas (wegen der leichtern Beweglichkeit oder gröſsern Wärmecapacität?), langsamer in ölerzeugendem Gas, noch langsamer in Luft, noch langsamer in kohlensaurem Gas (und nach Davy, *Schw.* 20, 153, am langsamsten in Chlorgas) erfolgt. (Aehnliche Resultate erhielt Dalton in s. *N. Syst.* 1, 114). Allein auch bei verschieden schnel-

lem Erkalten bleibt das Gesetz des Erkaltens durch Gasberührung immer dasselbe, und zwar so, dafs wenn die Differenz der Temperatur eine doppelte ist, die Schnelligkeit des Erkaltens eine 2,35fache wird. Petit u. Dulong. vgl. Desprets (*Ann. Chim. Phys.* 6, 184). — Böckmann's Erfahrung, dafs in der Sonne erwärmte Metalle rascher, in der Sonne erwärmte Kohle, erdige Substanzen und Liquida langsamer erkalten, als im Sandbad erwärmte, verdient eine wiederholte Untersuchung.

6. Die in die Körper übertretende Wärme *dehnt* dieselben *aus*. Diese Ausdehnung ist sehr verschieden je nach der Natur der Materien, nicht blofs dem Grade nach, sondern auch dem Gesetze nach, welchem sie folgt.

Sämmtliche *Luftarten* und *Dämpfe*, namentlich gemeine Luft, Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stick-, kohlensaures, salzsaures und schwefligsaures Gas und Aetherdampf, dehnen sich nach Gay-Lussac und Dalton beim Erhitzen von 0° bis 100° C. um 0,375 ihres Umfangs aus. Auch bei der Erhitzung bis zu 300° C. ist die Ausdehnung von verschiedenen Gasarten, wie von Luft und Wasserstoffgas, ganz gleichförmig. Petit u. Dulong. Die atmosphärische Luft befinde sich unter dem $^1/_{15}$, $^1/_6$, $^1/_3$, $^1/_2$, 1, 2, 3, 6 oder 15fachen Luftdrucke, so ist ihre Ausdehnung beim Erhitzen von 0° bis zu 100° immer dieselbe. Davy (*Phil. Transact.* 1823, 204). Gemeine Luft, von 100° bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, dehnt sich von 1 Maafs auf 2,25, bis zum starken Rothglühen erhitzt auf 2,50 Maafs aus. Davy. Nach Muncke dehnen sich die Dämpfe nahe über ihrem Siedpunct viel stärker aus, als die Luft.

Tropfbare Flüssigkeiten, von 0 bis 100° C. erhitzt, dehnen sich aus um:

Wasser	0,0466	Dalton
Salzwasser gesättigt	0,0500	
Vitriolöl	0,0600	
Salzsäure v. 1,137 sp. G.	0,0600	
Salpetersäure v. 1,40 sp. G.	0,1100	
Weingeist v. 0,817 sp. G.	0,1100	
Aether	0,0700	
Terpenthinöl	0,0700	
Fettes Oel	0,0800	

Quecksilber	0,0200	Dalton.
	0,01887	Cavendish.
	0,01848	Lavoisier u. Laplace.
	0,01818	Hällström.
	0,01801	Schuckburgh.
	0,01800	Petit u. Dülong.
	0,01786	Deluc.
	0,01695	Roy.

Das Wasser, und vielleicht auch einige andere Flüssigkeiten, zieht sich, wenn es vom Gefrierpuncte an erwärmt wird, zuerst zusammen, und erst bei weiterer Wärmehinzufügung dehnt es sich aus. Befindet es sich daher bei der Temperatur, bei welcher es am dichtesten ist, so dehnt es sich aus, man füge Wärme hinzu, oder man entziehe sie. Diesen Punct der gröfsten Dichtigkeit giebt Dalton bei + 2,22° C., Blagden u. Gilpin, so wie Gay-Lussac bei 3,89°, Charles bei 4°, Hällström bei 4,1°, Hope

bei 4,35°, LEFEVRE GINEAU und RUMFORD bei 4,44° und CRIGHTON bei 5,55° C. an. Die scheinbar gröfste Dichtigkeit des in Glasgefäfsen eingeschlossenen Wassers zeigt sich nach DALTON erst bei + 5,55°, weil sich das Glasgefäfs beim Erwärmen erweitert. HÄLLSTRÖM's Tabelle über die Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (*Ann. Chim. Phys.* 28, 56).

Lineare Ausdehnung der *festen Körper* bei der Erhitzung von 0 bis 100° C. *).

Weifses Glas in Röhren	0,00089694	= $^1/_{1115}$	—	Lav. u. Lapl.
Flintglas	0,00081166	= $^1/_{1248}$	—	» » »
Steingut	0,00083000	= $^1/_{1200}$	—	Dalton.
Braune Fajance	0,00040000	= $^1/_{2400}$	—	» »
Antimon	0,00108333	= $^1/_{923}$	—	Smeaton.
Wismuth	0,00139167	= $^1/_{719}$	—	» »
Zink gegossen	0,00294167	= $^1/_{340}$	—	» »
— gehämmert	0,00310833	= $^1/_{322}$	—	» »
Malacca-Zinn	0,00193765	= $^1/_{516}$	—	Lav. u. Lapl.
Blei	0,00284836	= $^1/_{351}$	—	» » »
Eisendrath	0,00123504	= $^1/_{812}$	—	» » »
Kupfer	0,00171733	= $^1/_{582}$	—	» » »
Messingdrath	0,00193337	= $^1/_{517}$	—	Smeaton.
Silber	0,00190868	= $^1/_{524}$	—	Lav. u. Lapl.
Gold	0,00155155	= $^1/_{661}$	—	» » »
Platin	0,0009918	= $^1/_{1008}$	—	Troughton.
Palladium	0,0010000	= $^1/_{1000}$	—	Wollaston.

Die nicht zum regulären System gehörenden Krystalle zeigen nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 1, 125) beim Erwärmen eine ungleiche Ausdehnung in der Richtung ihrer Axen, womit sich die Gröfse ihrer Winkel ändert. Bei Krystallen des 2 und 2gliedrigen Systems ist die Ausdehnung nach allen 3 Axen verschieden, wie dieses hinsichtlich des Gypses von FRESNEL (*Bull. Philom.* 1824, 100; auch *Pogg.* 2, 109) erwiesen ist. Bei den Krystallen des 3 u. 3 und des 6gliedrigen Systems ist die Ausdehnung nach den 3 Nebenaxen gleich, aber von der nach der Hauptaxe verschieden. Die stumpfen Winkel des primitiven Kalkspathrhomboeders nehmen bei einer Erwärmung um 100° C., um 8 $^1/_2$′ ab, und die scharfen um eben so viel zu. Es folgt sogar aus den Versuchen und Berechnungen von MITSCHERLICH u. DULONG, dafs, während sich der Kalkspath beim Erwärmen nach der kürzern Hauptaxe bedeutend ausdehnt, er sich in der Richtung der Nebenaxen zusammenziehen mufs.

Da die elastischen Flüssigkeiten in so vielen Beziehungen, besonders in Hinsicht ihrer Verbindung nach einfachen Raumverhältnissen, die normalsten Materien sind; da an ihnen keine Cohäsion wahrgenommen wird, welche wahrscheinlich bei den tropfbar-flüssigen und festen Stoffen auf ihre Ausdehnung durch Erwärmung

*) Multiplicirt man diese Ausdehnung der festen Körper in die Länge mit 3, so erhält man ziemlich genau ihre räumliche Ausdehnung.

störend einwirkt; da sie sich aufserdem sämmtlich bei gleicher Erhitzung gleich stark ausdehnen, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs ihre Ausdehnung auch eine *gleichförmige* sey, d. h. dafs, wenn z. B. eine hinzugefügte Wärmemenge eine Ausdehnung um 0,001 bewirkt hat, eine zweite gleiche Wärmemenge eine weitere Ausdehnung genau um 0,001 des ersten Umfangs hervorbringen werde. Dieses angenommen, zeigen alle übrige Stoffe eine *ungleichförmige Ausdehnung*, indem bei ihnen gleiche Wärmemengen in höheren Temperaturen gröfsere Ausdehnung bewirken, als in niedrigern. Theilt man die Umfangszunahme, welche die verschiedenen Körper vom Gefrier- bis zum Siedepuncte des Wassers erfahren, in 100 gleiche Theile oder Grade, so findet man, dafs bei weiterm Erhitzen die verschiedenen Materien um eine verschiedene Zahl von solchen Theilen weiter ausgedehnt werden, und zwar nach Petit und Dulong in folgendem Verhältnisse:

Luft.	Quecksilber.	Platin.	Kupfer.	Eisen.	Glas.
0	0	0	0	0	0
100	100	100	100	100	100
150	151,3	—	—	—	—
200	204,6	—	—	—	213
250	255,1	—	—	—	—
300	314,15	311,6	328,8	372,6	352,9
350	360	—	—	—	—

Auf der Ausdehnung der Körper durch die Wärme beruhen die meisten *Thermometer*, welche die niedrigern Temperaturgrade anzeigen, und die für Bestimmung der höhern Hitzgrade eingerichteten *Pyrometer*. Da blofs die Gase und Dämpfe eine gleichförmige Ausdehnung besitzen, so geben die gewöhnlichen Thermometer, welche Quecksilber oder Weingeist enthalten, die wahre Temperaturzunahme nicht ganz richtig, sondern in der Hitze etwas zu hoch an, so wie sie auch untereinander nicht übereinstimmen. (Die Reduction der Grade eines Quecksilber-, Platin-, Kupfer- oder Eisenthermometers ergiebt sich aus der eben gegebenen Tabelle. Bei Anwendung von Flüssigkeiten kömmt aufserdem die Ausdehnung des Gefäfses, in welchem sie enthalten sind, in Anschlag, wodurch ihre scheinbare Ausdehnung eine geringere wird, als ihre wirkliche ist. Auch hat Bellani (*Brugn. Giorn.* 15, 268; 16, 217 u. 294) gezeigt, dafs sich die Kugeln der Quecksilberthermometer mit der Zeit meistens etwas zusammenziehen, so dafs dann beim Eintauchen in schmelzendes Eis das Quecksilber $^1/_2$ bis 1° R. über dem angemerkten Frostpuncte stehen bleibt; eine mit Flaugergues (*Ann. Chim. Phys.* 21, 333) und Aug. de la Rive u. F. Marcet (*Bibl. univ.* 22, 265) vom Druck der äufsern Luft auf die Thermometerkugel, da sich über dem Quecksilber ein luftleerer Raum befindet, abzuleitende Erscheinung. vgl. auch v. Yelin (*Kastn. Arch.* 3, 109) und Kämtz (*Schw.* 40, 200). Beim gewöhnlichen *Luftthermo-*

meter ist die Luft in einer Glaskugel mit Röhre eingeschlossen, und diese durch einen Tropfen einer nicht leicht verdampfenden Flüssigkeit, wie Vitriolöl, gesperrt. Beim *Differentialthermometer* oder *Photometer* befindet sich die Luft in 2 mittelst einer U förmig gebogenen Röhre vereinigten Kugeln; der Tropfen Flüssigkeit, welcher sich in der Röhre befindet, wird hin oder her gehen, je nachdem die eine oder die andere Kugel stärker erhitzt wird, und hiermit Temperaturdifferenzen, aber keine bestimmte Grade anzeigen; ist die eine Kugel mit Rufs, die andere mit Blattgold bedeckt, so wird sich erstere im Lichte stärker erhitzen, als letztere, und so dient dieses Instrument zum Messen der Lichtstärke. Leslie. Enthält das Instrument, statt Luft, Weingeistdampf, nebst überschüssigem Weingeist, so ist es noch empfindlicher, Howard. Das *Luft-Pyrometer* ist eine hohle Platinkugel, mit einer Ausleitungsröhre versehen. Je heftiger das Feuer, welchem man die Kugel aussetzt, desto mehr wird Luft ausgetrieben, welche man über Wasser auffängt und dem Maafse nach bestimmt. Das *Quecksilber-Thermometer* eignet sich für Temperaturen zwischen $+ 350^\circ$ und $- 38^\circ$; das *Weingeist-Thermometer* für Temperaturen von $+ 70^\circ$ bis zu der gröfsten Kälte, da der Weingeist nicht so leicht gefriert, wie das Quecksilber. Breguet's *Metall-Thermometer*, bei welchem 3 sehr feine Streifen von Platin, Gold und Silber auf einander gelegt und zu einer Spirale gewunden sind, welche sich wegen der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung dieser Metalle beim Erwärmen und Erkälten bewegt, und einen Zeiger in Bewegung setzt, — dient weniger zur genauen Temperaturbestimmung, als, wegen seiner Dünne, zur Erkennung rasch vorübergehender Temperaturveränderungen (*Ann. Chim. Phys.* 5, 312, kürzer *Schw.* 20, 465). Das *Metall-Pyrometer* besteht aus einer Stange von Silber, oder, bei hohen Hitzgraden, von Platin, in einer Hülse von Porcellan oder, mit Reisblei gemengten, Thon befindlich. Die Metallstange dehnt sich in der Hitze stärker aus, als die Thonmasse, und setzt den Zeiger eines Zifferblattes in Bewegung. vgl. Daniell (*Qu. J. of Sc.* 12, 309; auch *Schw.* 32, 497).

Reaumur theilt den Zwischenraum zwischen dem Schmelz- und Siedepunct des Wassers in 80, Celsius in 100*), Delisle in 150 und Fahrenheit in 180 gleiche Theile. Die 2 erstern setzen Null beim Schmelzpunct, Delisle beim Siedepunct des Wassers, Fahrenheit bei 32° unter dem Schmelzpuncte; 9° F. sind $= 7{,}5^\circ$ D. $= 5^\circ$ C. $= 4^\circ$ R., wobei nur noch die verschiedene Stellung des Nullpunctes zu berücksichtigen ist.

*) Die in diesem Werke vorkommenden Temperaturangaben beziehen sich sämmtlich auf diese *hunderttheilige*, *centigrade Scale*.

Wedgwood's Pyrometer beruht umgekehrt auf der Verkleinerung der Thoncylinder bei höherer Temperatur. Der erste Grad W. ist nach Wedgwood bei 598° C. und jeder Grad W. beträgt nach Demselben 72° C. Nach Guyton-Morveau hingegen befindet sich der erste Grad W. bei 270° C. und jeder Grad W. beträgt nur 34° C. Es scheint dies Pyrometer wegen der ungleichen Zusammenziehung der Thoncylinder sehr unsicher zu seyn.

7. Die sich in den Körpern verbreitende Wärme häuft sich in denselben je nach ihrer verschiedenen Natur in verschiedener Menge an, man mag die Körper ihrem Umfange oder ihrem Gewichte nach mit einander vergleichen. Die verschiedenen Körper bedürfen einer verschiedenen Menge von Wärme, um gleich stark erhitzt zu werden, und sie entlassen bei ihrem Erkalten um gleiche Temperaturgrade eine verschiedene Menge von Wärme. Diese verschiedene *Wärmecapacität* der Körper heifst *specifische Wärme*, wenn man das Gewicht, *relative Wärme*, wenn man den Umfang zum Maafsstabe beim Vergleichen nimmt.

Beim Vermengen verschiedener Körper von verschiedenen Capacitäten und Temperaturen wird die Temperatur des Gemenges nicht das Mittel halten zwischen den Temperaturen der einzelnen Körper. — Gleiche Gewichte gleich stark erhitzter Körper von verschiedenen Capacitäten werden die Temperatur einer gleichen Wassermasse um verschiedene Grade erhöhen. — Oder sie werden eine verschiedene Menge von Eis auf 0° schmelzen. — Gleich grofse und gleich erhitzte Kugeln von Stoffen, die eine verschieden grofse Capacität haben, werden verschiedene Zeit bedürfen, um in einerlei Medium bis zu demselben Punct zu erkalten, wobei jedoch noch das ausstrahlende Vermögen der Oberfläche in Rechnung zu bringen oder gleich zu machen ist. — Der ersten dieser Methoden bedienten sich Wilke, Crawford, Kirwan, Dalton; der *zweiten* Delaroche u. Bérard; der dritten vorzüglich Lavoisier u. Laplace mit ihrem *Calorimeter;* der vierten Mayer, Böckmann und Petit u. Dulong, um die specifische oder relative Wärme der Körper zu bestimmen.

Specifische Wärme, die des Wassers = 1,000.

Luft b. gewöhnlichem Drucke	0,2669	Del. u. B.	Kohlens. Kalk	0,270	Dalton.
	0,250	Clem. Des.	Flintglas . .	0,190	—
Sauerstoffgas .	0,2361	Del. u. B.	Antimon . .	0,064	Crawf.
Wasserstoffgas	3,2936	— —	Wismuth . .	0,042	Wilke.
Wasserdampf .	0,8470?	— —	Zink . . .	0,100	Dalton.
Wasser . .	1,0000	— —	Zinkoxyd . .	0,137	Crawf.
Eis	0,9000	Kirwan.	Zinn . . .	0,070	Dalton.
Kohlenoxydgas	0,2884	Del. u. B.	Blei	0,040	—
Kohlens. Gas	0,2210	— —	Bleioxyd, gelbes	0,068	Crawf.
Oelerzeug. Gas	0,4207	— —	Eisen . . .	0,130	Dalton.
Schwefel . .	0,190	Dalton.	Kupfer . . .	0,111	Crawf.
Vitriolöl . .	0,350	—	Kupferoxyd .	0,227	—
— . .	0,333	Irvine.	Quecksilber .	0,033	Kirwan.
Salzsäure von 1,153 sp. G.	0,600	Dalton.	Silber . . .	0,082	Wilke.
			Gold . . .	0,050	—
Stickgas . .	0,2754	Del. u. B.	Platin . . .	0,130	Irvine.
Oxyd. Stickgas	0,2369	— —	Weingeist von 0,793 sp. G.	0,622	Desprets.
Salpeters. von 1,36 sp. G.	0,630	Dalton.	— v. 0,817 sp. G.	0,700	Dalton.
— v. 1,20 sp. G.	0,760	—	Schwefeläther v. 0,715 sp. G.	0,520	Desprets.
Wässr. Ammon. v. 0,948 sp. G.	1,030	—	— v. 0,760 sp. G.	0,660	Dalton.
Kochsalz . .	0,230	—	Terpenthinöl	0,472	Kirwan.
Kalk . . .	0,300	—	— rectificirtes	0,462	Desprets.
Kalkhydrat .	0,400	—	Wallrathöl .	0,520	Dalton.

Die specifische Wärme, multiplicirt mit dem specifischen Gewichte der Körper, giebt ihre relative Wärme.

Setzt man die relative Wärme der gemeinen Luft bei 0,7405 Meter äufserem Druck = 1, so ist die relative Wärme einer unter einem Druck von 1,0058 M. stehenden Luft (deren Dichtigkeit sich zu ersterer = 1,3583 : 1 verhält) nach Delaroche u. Bérard = 1,2396, während demnach die specifische Wärme dieser verdichteten Luft nur $\frac{1,2396}{1,3583}$ = 0,9126 beträgt, die specifische Wärme der Luft von gewöhnlichem Druck = 1 gesetzt. Setzt man die relative Wärme von Luft bei 0,758 Meter Druck auf 1, so hat sie nach Clement u. Desormes bei 0,379 M Druck eine relative Wärme von 0,693, bei 0,189 M. von 0,368 und bei 0,095 M. von 0,368. Nach Letzteren ist bei 0,758 M. äufserem Druck die relative Wärme (die der Luft = 1 gesetzt) des Sauerstoffgases 1, des Wasserstoffgases 0,664, und des kohlensauren Gases 1,500. Nach Haykraft dagegen haben alle Luftarten, namentlich gemeine Luft, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, kohlensaures Gas, Steinkohlengas und Stickgas, sobald sie von Wasserdampf befreit sind, genau dieselbe relative Wärme *); enthalten sie dagegen Dämpfe von Wasser, Aether oder brenzlichem Oel, so ist hiermit die relative Wärme vergröfsert.

*) Schon Gay-Lussac (*Gilb.* 45, 321) sprach dieses aus, nahm es jedoch, durch eigene, so wie durch Delaroche's u. Bérard's Versuche veranlafst, wieder zurück (*Gilb.* 48, 392).

Die Wärmecapacität eines und desselben Körpers nimmt zu mit seiner Temperatur; dieses ist am merklichsten bei denjenigen Körpern, welche sich durch die Wärme am meisten ausdehnen, wie bei den Gasarten; doch auch bei Metallen und Glas steigt nach Dulong u. Petit deutlich die specifische Wärme mit zunehmender Temperatur. Setzt man die specifische Wärme der Luft bei — 20° C. = 1, so ist sie bei + 52° = 1,206. Gay-Lussac (*Ann. Chim.* 83, 108). Bestimmt man die specifische Wärme der folgenden Körper, indem man sie das eine Mal bis zu 100° erhitzt, dann in kaltes Wasser bringt und dessen Temperaturzunahme bestimmt, und das andre Mal, indem man sie bis zu 300° erhitzt, so finden sich folgende verschiedene specifische Wärmen:

Erhitz. bis zu	Eisen	Quecksilber	Zink	Antimon	Silber	Kupfer	Platin	Glas
100°	0,1098	0,033	0,0927	0,0507	0,0557	0,0949	0,0335	0,177
300°	0,1218	0,035	0,1015	0,0549	0,0611	0,1013	0,0355	0,190

Diejenigen Metalle, deren ungleichförmige Ausdehnung beim Erhitzen am raschesten wächst, nehmen dabei auch am meisten an specifischer Wärme zu; auch die relative Wärme steigt hierbei, sofern, wenn die Ausdehnung erst $^1/_{100}$ beträgt, die vermehrte Wärmecapacität schon etwa $^1/_{10}$ ausmacht. Dulong u. Petit. Nach Ure (*Schw.* 28, 355) soll die specifische Wärme des Wassers in der Hitze abnehmen, die der übrigen Körper unverändert bleiben.

Dalton's Annahme, daſs sich die spec. Wärme der elastischen Flüssigkeiten umgekehrt wie ihre Atom- oder Mischungsgewichte verhalte, also im geraden Verhältniſs stehe mit der Zahl ihrer Atome bei gleichem Gewichte, für welche auch Haykraft's Versuche sprechen, nach welchen alle Luftarten dieselbe relative Wärme haben, haben Dulong und Petit auf alle einfache Stoffe auszudehnen gesucht. Sie fanden durch Anwendung der vierten Methode, und zwar im luftleeren Raume, die hier folgenden specifischen Wärmen; multiplicirt man mit diesen die beigesetzten M.Gewichte, so erhält man immer fast dasselbe Product, nur mit der Ausnahme, daſs das M.G. des Silbers $^1/_2$, des Kobalts $^2/_3$, des Wismuths und Golds $1\,^1/_2$, und des Platins 2mal so groſs angenommen werden muſs, als es S. 35 geschehen ist.

	spec. Wärme.	M.G.	Product.
Schwefel	0,1880	16	3,008
Tellur	0,0912	32,2	2,937
Wismuth	0,0288	106,5	3,067
Zink	0,0927	32,2	2,985
Zinn	0,0515	58,8	3,042
Blei	0,0293	104	3,047
Eisen	0,1100	28	3,080
Kobalt	0,1498	19,6	2,938
Nickel	0,1035	29,5	3,053
Kupfer	0,0949	32	3,037
Silber	0,0557	54	3,008
Gold	0,0298	99	2,950
Platin	0,0314	96	3,014

Sollte sich dieses merkwürdige Gesetz bestätigen, nach welchem also 2 einfache Stoffe bei gleicher Temperatur und gleicher Zahl der M.Gewichte gleich viel freie Wärme enthielten, so ließe sich aus der spec. Wärme eines Körpers sein M.G. auf eine bestimmte Weise festsetzen. — Da dies Gesetz, wenn es richtig ist, bei allen Temperaturen richtig seyn muſs, so wäre zu folgern, daſs die durch Erhitzung vermehrte spec. Wärme bei allen einfachen Stoffen in demselben Maaſse steigt. — Auch bei zusammengesetzten Stoffen scheint nach Dulong u. Petit ein einfaches Verhältniſs zwischen spec. Wärme und M.G. statt zu finden (und zwar scheint es, daſs das Product der spec. Wärme in das M.G. mit 2 oder 3 dividirt werden muſs, um die ungefähre Summe von 3,000 zu erhalten).

Man kann die Capacität der Körper für die Wärme aus ihrer Adhäsion gegen dieselbe erklären, und, wenn das Gesetz von Dulong u. Petit richtig ist, annehmen, jedes Atom eines einfachen Stoffes, es sey groſs oder klein, bedürfe einer gleichen Wärmemenge, um auf eine bestimmte Temperatur zu kommen. Sollte obiges Gesetz nicht gültig seyn, so ist anzunehmen, den verschiedenen Körpern komme eine verschiedene Adhäsion gegen die Wärme zu, vermöge welcher sie, obgleich in ein ganz gleichförmiges Medium von Wärme eingetaucht, in gleicher Temperatur befindlich, doch eine verschiedene Menge in sich aufsaugen, ungefähr, wie Schwämme von verschiedener Porosität eine verschiedene Menge von Wasser in sich nehmen.

Sofern die vermöge der Adhäsion an den Körpern haftende Wärme durchaus nichts von ihrer Elasticität verloren hat, und die Körper sogleich verläſst, so wie ein benachbar-

ter Körper eine nur um das geringste niedrigere Temperatur hat, so nennt man die auf die angegebene Weise sich in den Körpern aufhaltende Wärme *freie, ungebundene, fühlbare Wärme* *).

Chemische Verhältnisse.

1. Verbindungen der Wärme mit den wägbaren Stoffen zu Flüssigkeiten.

Sämmtliche wägbare Flüssigkeiten sind anzusehen als chemische Verbindungen wägbarer Stoffe mit einer gewissen gröfsern Wärmemenge.

*) Clement u. Desormes schreiben auch dem luftleeren Raume eine Wärmecapacität zu, welche sie. die Capacität eines gleichen Umfanges Luft zu 1 gesetzt, = 0,41 gefunden haben wollen. Allein Gay-Lussac hat gezeigt, dafs wenn man in einer 0,075 Meter weiten Röhre eine Torricellische Leere darstellt, in welcher sich ein empfindliches Thermometer befindet, und durch schnelles Auf- und Niedersteigenlassen des Quecksilbers die Leere bald verengert, bald erweitert, keine Erhitzung oder Erkältung wahrgenommen wird, aufser, wenn etwas Luft zugegen ist. Clement u. Desormes dagegen liefsen in einen mittelst der Luftpumpe erzeugten unvollkommenen luftleeren Raum Luft treten, und leiteten die dabei entstandene Temperaturerhöhung von derjenigen Wärme ab, welche aus dem luftleeren Raume mittelst der eindringenden Luft ausgetrieben worden wäre. Allein diese Wärme läfst sich füglicher daraus erklären, dafs die noch im Gefäfse befindliche, so wie die zuerst eingetretene Luft durch die nachfolgende zusammengeprefst werden, womit ihre specifische Wärme abnimmt. Auch haben Aug. de la Rive u. F. Marcet (*Bibl. univ.* 22, 265) gezeigt, dafs wenn sich in diesem luftleeren Raume dicht an der Oeffnung, durch welche die Luft eintritt, ein Thermometer befindet, dieses in den ersten Augenblicken, wo die Luft eintritt, sinkt, und erst später steigt, ein Beweis, dafs die zuerst eintretende Luft bei ihrer Ausdehnung Wärme verschluckt, die sie bei der folgenden Zusammenpressung durch die nachströmende Luft wieder frei werden läfst. Ist die Wärmecapacität aus einer Adhäsion der Wärme an die wägbaren Körper abzuleiten, so kann von einer Capacität des leeren Raumes nicht wohl die Rede seyn. Auf der andern Seite möchte dennoch die Anwesenheit von *etwas* Wärme im luftleeren Raume nicht geläugnet werden können; denn die Expansivkraft der Wärme wird durch die Adhäsion, welche die festen Wandungen des luftleeren Raumes auf dieselbe ausüben, nicht in dem Grade überwunden werden können, dafs nicht noch etwas Wärme in demselben bliebe, und je heifser diese Wandungen sind, desto mehr Wärme werden sie im unabsorbirten Zustande in der Leere lassen; oder, nach der gewöhnlichen Ansicht: die den leeren Raum begränzenden Wandungen schicken durch denselben beständig Wärmestrahlen aus und erhalten wieder; der leere Raum mufs demnach mit, sich nach allen Richtungen kreuzenden Wärmestrahlen gefüllt seyn.

Stoffe, welche bei niederer Temperatur fest erscheinen, werden bei höherer tropfbar- und elastisch-flüssig; es verschwindet bei dieser Veränderung ihres Aggregatzustandes ein Theil der Wärme sowohl für das Gefühl, als auch für das Thermometer, da diese nun chemisch verbunden und dadurch bis zu einem gewissen Punct ihrer Elasticität beraubt ist. Kehren diese Körper in ihren vorigen Aggregationszustand zurück, so wird diese Wärme wieder durch Gefühl und Thermometer bemerkbar. Die so mit den gewichtigen Stoffen zu Flüssigkeiten verbundene Wärme heifst daher *gebundene, latente, verborgene Wärme,* sofern ihr Gleichgewichtsstreben bis auf einen gewissen Punct durch die Affinität des ponderablen Stoffs überwunden ist, oder auch *Flüssigkeitswärme,* sofern sie als Ursache der Flüssigkeit der wägbaren Stoffe angesehen wird. — Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs auch feste Körper Wärme chemisch gebunden enthalten, wie sich aus II ergeben wird. — Ein Körper kann demnach die Wärme auf zweierlei Weise enthalten, erstens chemisch verbunden, zweitens adhärirend.

1. Bildung von tropfbaren Flüssigkeiten.

Ein fester Körper, in einem kalten Medium befindlich, wird, wenn in letzteres allmälig mehr Wärme übergeführt wird, bei einer gewissen Temperatur desselben im Stande seyn, einen Theil dieser Wärme zu binden und damit eine tropfbare Flüssigkeit zu erzeugen. Die Temperatur, bei welcher diese Schmelzung erfolgt, der *Schmelzpunct,* ist bei verschiedenen Stoffen, je nach ihrer Affinität gegen die Wärme, verschieden, dagegen bei einerlei Stoff vollkommen constant; denn, so lange noch zu schmelzender Körper übrig ist, so wird dieser die im Ueberschufs zugeführte Wärme latent machen, und erst nach der völligen Schmelzung stellt sich in der entstandenen Flüssigkeit bei weiterem Hinzufügen von Wärme eine höhere Temperatur ein. Vermindert man umgekehrt die Wärme im umgebenden Medium, so wird die gebildete Flüssigkeit anfänglich blofs diejenige freie Wärme

an das Medium abtreten, durch welche sie über den Schmelzpunct hinaus erwärmt worden war; sinkt aber zuletzt die Temperatur des Mediums unter den Schmelzpunct, so trägt jetzt wieder das Bestreben der Wärme, das umgebende wärmeleere Medium zu erfüllen, über ihre Affinität zum festen Körper den Sieg davon, die Wärme verläfst den wägbaren Stoff, und derselbe tritt wieder in seinen festen Zustand zurück. Die Temperatur, bei welcher das Festwerden eines Körpers erfolgt, der *Gefrierpunct,* fällt meistens mit dem Schmelzpuncte zusammen, denn so wie auf der einen Seite ein fester Körper beim Hinzufügen von Wärme nicht eher eine Temperatur über seinen Schmelzpunct annimmt, als bis er die zur Schmelzung nöthige Wärmemenge gebunden hat, so erkaltet eine Flüssigkeit meistens vor ihrem völligen Festwerden nicht unter ihren Schmelzpunct, indem die Wärmeentziehung von aufsen durch die aus der chemischen Verbindung frei werdende Wärme so lange ersetzt wird, bis alle Flüssigkeit verschwunden ist. Jedoch können einige Flüssigkeiten, wie Wasser, bei grofser Ruhe mehrere Grade unter ihren Schmelzpunct erkalten, und gefrieren dann, besonders beim Bewegen, oft augenblicklich, wobei die Temperatur des Körpers wieder auf seinen Schmelzpunct in die Höhe geht; eine Anomalie, welche mit der S. 12 hinsichtlich der Krystallisation angeführten einerlei ist.

Bringt man zu Eis auf 0° gleichviel Wasser auf + 75°, so schmilzt alles Eis, und das erhaltene Wasser zeigt eine Temperatur von 0°. Es sind demnach die 75° Wärme des Wassers verschluckt, chemisch gebunden worden, um das Eis in Wasser zu verwandeln. Auf eine entsprechende Weise verhalten sich die übrigen schmelzbaren Körper.

Bringt man Wasser auf 0° zusammen mit Eis unter 0°, so wird das Wasser gefrieren, und die Temperatur des Eises beim richtigen Verhältnisse auf 0° stehen. Hier wird die latente Wärme wieder frei, und erhöht die Temperatur des Eises.

Der gefrorne Körper hat theils eine gröfsere, theils eine geringere Dichtigkeit, als die Flüssigkeit bei derselben Temperatur; in letzterem Falle dehnt sich der Körper aus im Moment des Starrwerdens und zersprengt daher zuweilen die Gefäfse. So verhalten sich

Wasser, und, nach REAUMUR, Gufseisen, Wismuth, Antimon. Das specifische Gewicht des Eises ist nach LE ROYER u. DUMAS 0,95.

Alle Körper, wofern sie sich nicht schon unter ihrem Schmelzpuncte zersetzen, sind schmelzbar; einige bei den beträchtlichsten Kältegraden, die hervorgebracht werden können, so dafs man sie noch nicht in den festen Zustand zurückzuführen vermocht hat, andere erst in den höchsten Hitzgraden. *Leicht-* und *streng-flüssige Körper, Corpora fusibilia* und *refractaria;* zu letzteren gehören vorzüglich der Kohlenstoff, und einige Metalle und Metalloxyde. Der Schmelzung mancher Körper geht eine Erweichung voraus, welche einzelne Theile derselben fähig macht, an einander zu kleben. Schweifsen des Eisens; Zusammensintern der Porcellanmasse.

2. *Gasbildung*).*

Allen wägbaren Stoffen kömmt eine Affinität gegen die Wärme zu, vermöge welcher sie sich mit derselben zu einer *elastischen Flüssigkeit,* einem *Gas,* zu vereinigen streben.

Diese Affinität ist sehr verschieden. Mit gröfserem Bestreben zur Gasbildung begabte Stoffe heifsen *flüchtige,* die, bei denen diese Neigung geringer ist, *feuerbeständige, fixe; Corpora volatilia* und *fixa.* Im Ganzen sind die Körper um so flüchtiger, je leichter schmelzbar sie sind; jedoch ist z. B. das Wasser flüchtiger, als das Quecksilber und Vitriolöl.

Die Gase sind diejenigen Verbindungen von wägbaren Stoffen mit Wärme, in denen letztere am meisten vorherrscht; sie hat die Cohäsion der wägbaren Stoffe aufgehoben und ihnen dagegen ein Bestreben ertheilt, sich, wenn kein Hinder-

*) Man theilte die elastischen Flüssigkeiten in permanente und in nicht permanente; unter ersteren, den *Gas-* oder *Luftarten,* verstand man diejenigen, welche weder durch Druck, noch durch Erkältung in einen andern Zustan übergeführt werden können, unter nicht permanenten, oder den *Dämpfen,* diejenigen, die durch diese Mittel ihren elastisch-flüssigen Zustand verlieren. Dieser Unterschied ist jedoch nur ein relativer, wie FARADAY dieses durch Verdichtung vieler zu den Luftarten gezählten Materien erwiesen hat, und wenn wir ihn noch beibehalten wollen, so hätten wir etwa unter Luftarten diejenigen elastischen Flüssigkeiten zu verstehen, welche bei 0° und einem Druck 0,76 M. Quecksilberhöhe nicht verdichtet werden, und unter Dampfarten die, welche unter diesen Umständen aufhören, elastisch-flüssig zu seyn. Das Wort *Gas* bedeutet bald in einem engern Sinne so viel wie *Luft* (mit Ausschlufs der atmosphärischen), bald begreift es in weiterem Sinne Luft und Dampf zugleich, und drückt dann dasselbe aus, wie: elastische Flüssigkeit. Letzterer Bedeutung mö.hte der Vorzug gebühren.

nifs gegeben ist, ins Unendliche auszudehnen. Dieses Ausdehnungsbestreben der Gase ist ihre *Elasticität, Spannung* oder *Tension.* Dasselbe steht bei gleicher Temperatur und bei einerlei Gas in geradem Verhältnisse mit seiner Dichtigkeit.

A. Bedingungen der Gasbildung.

a. *Es mufs ein gewisser Raum gegeben seyn.*

Eine jede wägbare Materie nimmt in ihrer Gasgestalt einen gröfsern Raum ein, als in fester oder tropfbar-flüssiger. Ist daher eine feste oder tropfbar-flüssige Materie dicht von Wandungen umschlossen, die nicht nachgeben, so erfolgt, wofern sie nicht zersprengt werden, bei keiner Temperatur Gasbildung.

Befindet sich dagegen die Materie in einem leeren Raume, so wird sich von ihr eine dem Umfange des leeren Raumes, der Temperatur und ihrer Natur entsprechende Menge in Gas verwandeln.

Mit dem *Umfange* des leeren Raumes steht die Menge des erzeugten Gases in einem einfachen geraden Verhältnisse; ein doppelt grofser Raum wird eine doppelte Menge Gas enthalten. Hat sich in einem leeren Raume Gas in einer gewissen Menge erzeugt, so hindert das Bestreben des erzeugten Gases, sich auszudehnen, die weitere Vergasung des übrigen Stoffs; denn mit dieser würde Einengung des schon gebildeten Gases erfolgen; es tritt also ein Gleichgewicht ein zwischen der Elasticität des erzeugten Gases und der Neigung des übrigen Stoffes, sich mit Wärme zu Gas zu vereinigen, und hiermit hört die weitere Gasbildung auf. Der leere Raum ist jetzt bei der gegebenen Temperatur gleichsam mit Gas *gesättigt,* oder es ist ein *gesättigtes Gas* entstanden.

Erhöht man jedoch die *Temperatur,* so erhält wieder die Affinität der Wärme zum übrigen Stoffe die Oberhand über die Elasticität des erzeugten Gases, es erfolgt neue Gasbildung; hiermit häuft sich eine gröfsere Menge von Gas in demselben Raume an; hiermit ist Vergröfserung der Elasticität desselben gegeben, und diese wird allmälig so weit steigen, dafs wieder das Gleichgewicht eintritt und die weitere Gasbildung aufhört. Je höher demnach die Temperatur, eine desto gröfsere Menge eines Stoffes verwandelt sich in einem leeren Raume in Gas, und eine desto gröfsere Elasticität besitzt dasselbe.

Schliefst man Weingeist, Aether, Steinöl in eiserne oder starke gläserne Röhren ein, so verwandeln sie sich beim Erhitzen blofs in dem Falle völlig in Gas, wenn der leere, nicht mit dem Liquidum gefüllte Raum etwas mehr beträgt, als der Umfang des Liquidums. Der Weingeist wird beim Erhitzen immer beweglicher, dehnt sich zu seinem doppelten Umfange aus, und verwandelt sich dann plötzlich in ein Gas, und zwar in dem Falle, wo der Weingeist die Hälfte der Röhre füllt, bei 207° C. Nimmt der Weingeist über die Hälfte derselben ein, so wird sie beim Erhitzen zersprengt. Eine Glasröhre, zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllt, wird beim Erhitzen undurchsichtig und zerbricht einige Augenblicke darauf. Vermindert man diese chemische Wirkung des Wassers auf das Glas durch Hinzufügen von wenig kohlensaurem Natron, so trübt sich das Glas viel weniger, und wenn dann das Wasser $^1/_4$ des ganzen Raumes einnimmt, so verwandelt es sich ungefähr in der Hitze des schmelzenden Zinks in Dampf. Cagniard de la Tour. Mit der Erhitzung einer vergasbaren Materie nimmt die Spannung des Gases in einem viel gröfsern Verhältnisse zu, als seine Dichtigkeit, weil die Wärme nicht blofs die Elasticität durch Vermehrung des Gases erhöht, sondern auch durch ihre ausdehnende Kraft dem gebildeten Gase eine gröfsere Elasticität ertheilt. Für das Wasser hat Desprets folgendes Beispiel berechnet:

Temperatur	Elasticit.	Wirkl. Dichte	Dichte, die der Elast. entsprechen würde	Differenz
0° C.	0,005 Met.	1,00	1,0	0
25	0,023	4,20	4,6	0,2
50	0,089	14,90	17,8	2,9
75	0,285	44,49	57,0	12,5
100	0,760	110,54	152,0	41,46
120	1,449	199,86	289,8	89,94
140	2,356	308,98	471,2	162,22
163	3,571	443,32	714,2	270,88

Die Menge des erzeugten Gases ist endlich bei gleicher Gröfse des luftleeren Raumes und bei gleicher Temperatur verschieden je nach der *Natur der Stoffe*, theils weil das specifische Gewicht ihrer Gase (welches, wie S. 40 u. 41 gezeigt worden ist, zu dem Mischungsgewicht der Stoffe in einer sehr nahen Beziehung steht), ein verschiedenes ist, theils weil, je geringer die Neigung eines Stoffes zur Gasbildung, eine um so kleinere Menge gebildeten Gases vermöge der ihr zukommenden geringen Elasticität schon hinreicht, die weitere Vergasung zu unterdrücken. Hieraus folgt, dafs das Gas, mit welchem verschiedene Stoffe bei derselben Temperatur einen luftleeren Raum erfüllen, eine verschiedene Elasticität haben mufs, und zwar eine um so gröfsere, je gröfser die Affinität des Stoffs zur Wärme.

Die vergasbarsten Stoffe der Erde, soweit sie nicht durch ihre Verbindung mit den fixern davon abgehalten wurden, haben sich

vorzugsweise in Gas verwandelt, und dieses Gasgemeng umgiebt, als *atmosphärische* oder *gemeine Luft*, die Erde. Das Gewicht, mit welchem diese Luft auf die Oberfläche der Erde drückt, ist zwar nach meteorischen Veränderungen und nach der Höhe eines Ortes verschieden, kömmt jedoch im Durchschnitt dem Drucke gleich, welchen eine 28 par. Zoll 0,9 Linien oder 29,84 engl. Zoll oder 0,76 Meter hohe Quecksilbersäule ausüben würde, und es wird der dieser Höhe der Quecksilbersäule entsprechende Luftdruck als der normale Barometerstand angenommen, und *Luftdruck, Druck der Luftsäule, Atmosphäre* genannt. Ein vergasbarer Körper auf der Oberfläche der Erde befindet sich also gleichsam in einem Gefäfse, dessen Wandungen ihn mit einem Druck, welcher dem Drucke einer Quecksilbersäule von 0,76 Meter Höhe gleich kömmt, dicht umschliefsen. Ist der Körper in eine nachgiebige Blase eingehüllt, oder durch Quecksilber oder auf eine andere Weise vor der unmittelbaren Berührung der Luft geschützt, so wird er sich in dem Falle nicht in Gas verwandeln, wenn die Elasticität seines Gases bei der gegebenen Temperatur geringer ist, als der Luftdruck, d. h. wenn sie weniger als 0,76 M. der Quecksilbersäule beträgt. Da jedoch diese Elasticität mit der Temperatur eines Körpers zunimmt, so giebt es für jeden Körper eine gewisse Temperatur, bei welcher die Elasticität seines Gases dem Luftdruck das Gleichgewicht hält, und es also nicht durch denselben comprimirt werden kann. Diese Temperatur ist der *Siedpunct, Kochpunct* eines Körpers. Bei dieser verwandelt er sich des Luftdrucks ungeachtet in Gas, so bald noch die weitere, zur Gasbildung erforderliche, Wärme zugeführt wird.

Bringt man einen Körper, dessen Gas bei der gegebenen Temperatur eine dem Luftdruck nicht gewachsene Elasticität besitzt, in überschüssiger Menge in eine Torricellische Leere, also in einen Raum, in welchem der Luftdruck durch eine entsprechend hohe Quecksilbersäule aufgehoben ist, so füllt der Körper den leeren Raum mit Gas von einer der Temperatur entsprechenden Elasticität; hierdurch wird die Quecksilbersäule der Barometerröhre um eine der Elasticität entsprechende Höhe herabgedrückt; denn die Elasticität des Gases vertritt jetzt einen Theil des Drucks der Quecksilbersäule. Auf diese Weise läfst sich die Elasticität eines minder elastischen Gases bei einer gegebenen Temperatur in Linien oder Millimetern der Quecksilbersäule bestimmen.

Erhitzt man nun den in der Torricellischen Leere befindlichen, noch nicht in Gas verwandelten Theil des Körpers, so nimmt die Dichtigkeit und Elasticität des entstehenden Gases zu; dasselbe drückt die Quecksilbersäule um so weiter herunter, je höher die Temperatur, und also je elastischer es wird; bis endlich das Quecksilber in der Barometerröhre so tief steht, wie aufserhalb. Diese

Temperatur ist wieder der Siedpunct, denn jetzt vermag das Gas, für sich allein, dem Druck der Luft das Gleichgewicht zu halten.

Mit Verminderung oder Vergröſserung des Luftdrucks ändert sich auch die Temperatur, bei welcher eine Materie Gasgestalt annimmt, oder der Siedpunct; doch wird in den meisten Fällen beim Siedpunct ein Druck von 0,76 M. Quecksilbersäule vorausgesetzt.

Elasticität der Gase.

1. *Der permanenteren, in ganzen Luftsäulen ausgedrückt*).*

	Stickoxydul	Kohlens.	Salzs.	Chloroxyd	Hydrothions.	Ammoniak	Cyan	Chlor	Schweflige S.
— 16° C.				20	14				
— 10		20							1
— 4				25					
0	44	36				5			
+ 7	51	40					3,6		2
+ 8					17				
+ 10			40	40		6,5			
+ 15½								4	

Also kömmt die Elasticität des Stickoxydulgases bei + 7° C. einem Druck gleich, welchen 51 Atmosphären oder eine 51mal 0,76 Meter hohe Quecksilbersäule ausüben würde; der Siedpunct der schwefligen Säure liegt bei — 10° C.

2. *Der minder permanenten, in Metern und Linien der Quecksilbersäule ausgedrückt.*

Wasser **)	
0° R.	2,10 par. Lin.
+ 5	3,09
10	4,62
15	6 98
20	10,08
25	14,32
30	20 35
35	28,59
40	39,23
45	54,07
50	72,80
55	96,59
60	126,34
65	163,88
70	211.20
75	268 33
80	336,00
85	425,33
90	525,29
95	644 56
100	789 05
105	948,79
110	1155,9
115	1358 8
120	1612,1

Schwefelkohlenstoff

+ 12° C. 0,20 Met.
Berzel. u. Marcet

22,5° C. 0,3184 Met.
Cluzel

46,6° C. 0,76 Met.
Gay-Lussac

57,6° C. 1¼ Atm.

160° C. 7,7 Atm.

171° C. 8,95 Atm.
Davy u. Faraday

Blausäure

10° C. 0,38 M.
Gay-Lussac

Weingeist ***)	
32° F.	0 40 engl. Zoll
40	0 56
50	0,86
60	1,23
70	1,76
80	2.45
90	3 40
100	4 50
110	6,00
120	8,10
130	10.60
140	13,9
150	18,0
160	22,6
170	28,3
173	30,0
180	39,7
190	43,2
200	53 0
206	60,1
210	65,0
220	78,5
230	94,1
240	111,2
250	132 3
260	155,2

Aether		Steinöl		Terpenthinöl	
+ 34° F.	6,2 engl. Z.	+ 316° F.	30,0 engl. Z.	+ 304° F.	30 engl. Z.
44	8,14	320	31,7	310	33,5
54	10,3	325	34,0	315	35,2
64	13,0	330	36 4	320	37,1
74	16,1	335	38,9	322	37,8
84	20,0	340	41,6	326	40,2
94	24,7	345	44,1	330	42,1
104	30,0	350	46,9	336	45,0
110	32,5	355	50,2	340	47,3
120	39,5	360	53,3	343	49,4
130	47,1	365	56,9	347	51,7
140	56,9	370	60,7	350	53,8
150	67,6	372	61,9	354	56,6
160	80,3	375	64,0	357	58,7
170	92,0			360	60,8
180	108,3			362	62,4
190	124,8				
200	142 8				
210	166,0				

Dalton's Gesetz, nach welchem die Dämpfe verschiedener Stoffe bei einer gleichen Zahl von Thermometergraden über oder unter ihrem Siedpuncte dieselbe Elasticität besitzen, wird zwar von Schmidt, Mayer, Desprets, Ure u. A. zufolge ihren Versuchen als unrichtig angesehen; doch ist es auffallend, dafs es bei vielen Materien ziemlich zutrifft. Vom Siedpunct der schwefligen Säure bis zu der Temperatur, bei welcher ihre Elasticität dem doppelten Luftdrucke gleich kömmt, sind es z. B. nach obiger Tabelle 17° C.; diese Differenz beträgt beim Wasser ungefähr 20°; beim Weingeist 18° und beim Aether 20° C.; dagegen allerdings beim Steinöl und Terpenthinöl, welche Flüssigkeiten als minder einfach zu betrachten seyn möchten, gegen 30°. Auch Davy (*Ann. Chim. Phys.* 20, 175) äufsert, auf Versuche mit Schwefelkohlenstoff, Chlorphosphor und Weingeist gestützt, eine dem Dalton'schen Gesetze günstige Ansicht.

Befindet sich eine Materie a in einem Raume, welcher bereits mit dem Gase einer Materie b gefüllt ist, ohne dafs ein Theil der Materie b im unvergasten Zustande vorhanden ist, es sey dieses atmosphärische Luft oder ein anderes Gas, und zwar in unmittelbarer Berührung, so wird entweder die

*) Von Davy u. Faraday bestimmt, indem sie untersuchten, bei welchem verstärkten äufsern Drucke die Gase ihre Gasform verloren.

**) Von Kämtz (*Schw.* 42, 385) aus den Versuchen von Rouppe, Schmidt und Ure (*Schw.* 28, 338) berechnetes Mittel, vgl. Dalton (*Thoms. Ann.* 15, 130).

***) Diese und die folgenden Angaben sind von Ure.

Elasticität des Gases b, oder die Elasticität des aus a bei der gegebenen Temperatur erzeugbaren Gases gröſser seyn. In beiden Fällen liefert a genau dieselbe Menge von Gas, als wenn sich diese Materie im luftleeren Raume bei derselben Temperatur befände, nur mit dem Unterschiede, daſs, wenn die Elasticität des aus a zu erzeugenden Gases gröſser ist, die Verwandlung von a in Gas wohl fast so schnell erfolgt, wie im luftleeren Raume; im andern Falle höchst langsam, und nur auf der Oberfläche, da, wo das Gas b die Materie a berührt.

Eis verdampft an der atmosphärischen Luft weit unter 0°; Chlorkalium, Chlornatrium und Antimon verdampfen in der Rothglühhitze nicht im bedeckten Tiegel, aber beim Oeffnen desselben, sofern hierdurch Luftwechsel entsteht. Zink verdampft in Kohlenoxydgas (indem man Zinkoxyd mit Kohle glüht) bei niedrigerer Temperatur, als für sich; Iod, dessen Siedpunct bei 175° ist, läſst sich mit den Wasserdämpfen bei 100° verdampfen. Beim Verdampfen verschiedener Salzauflösungen in Wasser entweicht auch ein Theil der Salze, wenn dieses nicht zum Theil aus einem mechanischen Fortreiſsen zu erklären ist. So verdampft auch das mit Weingeist vermischte Wasser in den Weingeistdämpfen. s. Gay-Lussac.

Man sollte glauben, daſs, wenn die Elasticität des Gases b gröſser ist, als die Elasticität des aus a zu erzeugenden Gases bei der gegebenen Temperatur, dann kein Theil von a in den Gaszustand übergehen könne, weil das vorhandene Gas vermöge seiner Elasticität die Materie a hinreichend comprimirt. Auch erfolgt wirklich keine Gasbildung, wenn die Materie a vom Gase b mittelst einer beweglichen Schicht, z. B. mittelst einer Blase getrennt ist. Immer muſs das Gas b die Materie a unmittelbar berühren, und die Gasbildung erfolgt bloſs an diesen Berührungspuncten. Diese Erscheinung wird von Berthollet erklärt aus einer *chemischen Auflösung* des Gases a im Gase b, wogegen vorzüglich zu bemerken ist, daſs weder Dichtigkeit noch chemische Natur, sondern nur der Umfang des Gases b Einfluſs auf die Menge des sich bildenden Gases a hat; — von Dalton durch die zwei S. 20 angegebenen Hypothesen, a. daſs die eine Gasart für die andere als ein relativ leerer Raum angesehen werden müsse, b. daſs die ungleiche Gröſse der Kügelchen eine innere Bewegung und gleichförmige Vertheilung hervorbringe. Vielleicht erklärt sich diese Erscheinung am Besten aus der Annahme, daſs die *Adhäsion* des bestehenden Gases zu dem zu bildenden in jedem Falle gänzlich über den Druck siegt, den es zu gleicher Zeit auf die Materie a ausübt, seine Dich-

tigkeit sey, welche sie wolle, indem mit vermehrter Dichtigkeit auch die Adhäsion zunimmt, und dafs daher der Körper a mit der ihm eigenthümlichen Elasticität sich in eben der Menge in einem andern Gase verbreitet, wie im luftleeren Raume. vergl. S. 19 u. 20.

Erzeugt sich ein Gas a in einem bereits mit dem Gase b gefüllten, nicht nachgebenden Raume, so werden beide Gase zugleich mit der jedem von ihnen zukommenden Elasticität auf die Wandungen des Gefäfses drücken.

Ist z. B. die Elasticität des Gases b $= x$ und die des Gases a $= y$, so ist die Elasticität des Gasgemenges $= x + y$. Geben dagegen die Wandungen des Raumes, in welchem sich das Gasgemenge erzeugt, in dem Verhältnisse nach, dafs dasselbe immer unter einem Drucke $= x$ bleibt, so wird sich das Gasgemenge (weil nach Mariotte die Elasticität eines Gases in umgekehrtem Verhältnisse mit seinem Umfange steht) ausdehnen zuerst in dem Verhältnisse von $x : x + y$. Mit dieser Ausdehnung der Gase a und b ist die Elasticität des Gasgemenges in dem Verhältnisse gemindert, dafs sie nur noch x beträgt; die Elasticität des Gases b ist jetzt nur noch $\frac{x^2}{x+y}$ und die des Gases a nur noch $\frac{x \cdot y}{x+y}$, denn $\frac{x \cdot (x+y)}{x+y} = x$. Hiermit hört die weitere Ausdehnung auf, wofern von der Materie a kein unvergaster Antheil mehr vorhanden ist. Findet sich aber noch unvergaste Materie a vor, so wird sich, da der Raum gröfser geworden ist, wieder eine neue Menge in Gas verwandeln, damit das Gas a wieder die Elasticität $= y$ erhalte; da hiermit die Elasticität des Gasgemenges und also auch seine Ausdehnung zunimmt, so wird die Gasbildung von a so lange fortgehen, bis, wie dieses Dalton gezeigt hat, der Umfang des Gasgemenges sich zum ursprünglichen Umfang des Gases b verhält $= x : x - y$. Denn da in diesem Gasgemenge, nach seiner völligen Ausdehnung unter dem Druck von x, das Gas a eine Elasticität $= y$ besitzt, so braucht die des Gases b blofs noch $x - y$ zu betragen, um dem äufsern Druck x das Gleichgewicht zu halten.

Beispiele, wobei die oben gegebene Tabelle über die Elasticität der Gase zu Hülfe genommen ist: Bringt man bei 25° C. und bei 336 par. Linien Barometerstand in ein Gefäfs, welches 1 Maafs trockne atmosphärische Luft, mit Quecksilber gesperrt, enthält, Wasser in einer mehr als hinreichenden Menge, so wird, wenn das Quecksilber in und aufser dem Gefäfse gleich hoch steht und der Luftdruck derselbe bleibt, sich das 1 Maafs Luft durch die Aufnahme von Wasserdampf ausdehnen im Verhältnisse von 336 — 10,08 : 336. Läfst man Weingeist in trockner Luft bei 0° C. und

30 engl. Zoll Barometerstand verdampfen, so ist die Zunahme des Umfanges = 30 — 0,40 : 30; und bei Aether bei + 1° C. = 30 — 6,2 : 30.

b. Die Affinität der Wärme zum wägbaren Stoffe mufs über andere in demselben waltende Kräfte siegen.

α. Ueber die Cohäsion der wägbaren Stoffe.

Da ein in den luftleeren Raum gebrachter Körper denselben mit einer der Temperatur entsprechenden Menge von Gas füllt; da diese Menge zwar mit der Temperatur abnimmt, aber erst bei dem absoluten Nullpunct = 0 sollte werden können; da alle Materien sich wenigstens bei höherer Temperatur sichtlich in Gas verwandeln, also auch bei niederer Temperatur im luftleeren Raume eine wenngleich kleine Menge erzeugen sollten; da endlich die Gasbildung im lufterfüllten Raume in eben dem Maafse erfolgt, wie im luftleeren, nur langsamer, — so sollte man schliefsen, dafs von jedem auf der Oberfläche der Erde befindlichen Körper sich ein, wenn gleich sehr geringer, Theil in Gas verwandeln mufs. Dafs wir dennoch selbst nach vielen Jahren an metallischen Gewichtstücken u. s. w. keine Gewichtsverminderung wahrnehmen, kann entweder daher rühren, weil bei einer gewissen niedrigen, vom Siedpuncte sehr entfernten, Temperatur die Cohäsion des wägbaren Stoffes das Uebergewicht erhält über dessen Affinität zur Wärme; oder daher, dafs, nachdem sich einmal der atmosphärischen Luft eine der Temperatur entsprechende Menge von Gas sämmtlicher die Oberfläche der Erde bildender Stoffe mitgetheilt hat, diese Gase jetzt einen Druck auf die übrige Materie ausüben, der ihre weitere Vergasung unmöglich macht, indem der Temperaturwechsel auf unserer Erde im Verhältnifs der grofsen Entfernung der fixen Stoffe von ihrem Siedpunct vielleicht zu unbedeutend ist, als dafs merkliche Niederschlagungen dieser Gase durch Erkältung der Atmosphäre und neue Gasbildungen an wärmern Stellen erfolgen könnten, wenn nicht etwa manche meteorische Erscheinungen auch dahin deuten.

Eis verdampft im luftleeren Raume noch unter — 40°, Schwefeläther noch bei — 51°, wobei er gefroren ist, Configliachi; Schwefelkohlenstoff noch bei — 62° Marcet; die Torricellische Leere ist im Grunde ein mit Quecksilberdampf erfüllter Raum. Auch in der Luft verdampft das Eis noch weit unter 0° und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur, Faraday (*Schw.* 32, 482).

β. Ueber die Affinität des vergasbaren Stoffes zu einem andern minder flüchtigen Stoff, mit dem er etwa vereinigt ist.

Stoffe, welche für sich ein grofses Bestreben haben, Gasform anzunehmen, welche man daher, wenn sie von andern wägbaren

Stoffen getrennt sind, zum Theil blofs in Gasgestalt kennt, lassen sich, wenn sie mit andern wägbaren Stoffen vereinigt sind, oft nicht mehr oder erst bei gewissen höhern Temperaturen in Gas verwandeln, weil die Affinität des andern Stoffes über die der Wärme siegt.

Sauerstoff im Quecksilberoxyd, Braunstein und einigen andern Metalloxyden, verwandelt sich erst in der Glühhitze in Gas; eben so die an Kalk und viele andere Metalloxyde gebundene Kohlensäure u. s. w. Die meisten Metalloxyde entwickeln in der heftigsten Hitze kein Sauerstoffgas, sondern verwandeln sich zum Theil eher als Ganze in Gas, welches sich in der Kälte wieder zu Metalloxyd verdichtet. Glüht man kohlensauren Kalk für sich, so ist eine höhere Temperatur zur Entwicklung des kohlensauren Gases erforderlich, als wenn man Luft oder Wasserdampf darüber hinleitet; ohne Zweifel weil (nach S. 125 u. 126) die Adhäsion des bestehenden Gases zu dem zu bildenden dazu beiträgt, dem äufsern Druck entgegenzuwirken.

Wasser, welches für sich bei 100^0 siedet, zeigt einen viel höhern Siedpunct, sobald es mit Salzen, Schwefelsäure, Phosphorsäure und andern minder leicht verflüchtigbaren Stoffen verbunden ist. Durch Verbindung des Wassers mit Salzen, Salzbasen und minder flüchtigen Säuren wird der Siedpunct desselben oft bedeutend erhöht.

Siedpunct wässriger Lösungen nach Faraday (*Ann. Chim. Phys.* 20, 324) *und* Griffiths (*Qu. J. of Sc.* 18, 90; auch *Pogg.* 2, 227).

Die Spalte A nennt die Salze; B die Menge der in 100 Theilen der Lösung enthaltenen trocknen Salze (ein x bedeutet, dafs die Menge nicht bestimmt worden ist); C zeigt den Siedpunct der Lösung an; D nennt den Beobachter (F = Faraday, G = Griffiths).

A	B	C	D
Glaubersalz	31,5	100,6°C.	G
Sublimat	x	101,1	G
Cyan-Quecksilber	35	101,1	G
Kryst. Grünspan	16,5	101,1	G
Weinstein	9,5	101,1	G
Salpeters. Baryt	26,5	101,1	G
Schwefels. Kali	17,5	101,7	G
Bleizucker	41,5	101,7	G
Salpeters. Bleiox.	52,5	102,3	G
Eisenvitriol	64	102,3	G
Kupfervitriol	45	102,3	G
Schwefels.Kupfr.ox.Kali	40	102,8	G
Boraxsäure	x	103,3	G
Chlors. Kali	40	103,3	G
Blaus. Eisenkali	55	103,3	G
Klees. Ammoniak	29	103,3	G
Kohlens. Natron	x	104,5	G
Salzs. Baryt	45	104,5	G
Alaun	52	104,5	G
Zinkvitriol	45	104,5	G
Klees. Kali	40	104,5	G
Phosphors. Natron	x	105,6	G
Borax	52,5	105,6	G
Dopp.schwefels.Kali	x	105,6	G
Bittersalz	57,5	105,6	G
Kochsalz	30	106,7	G
—	gesätt.	109,0	F
Salpeters. Strontian	53	106,7	G
Weins. Kali	68	112,2	G
— —	gesätt.	116,7	F
Kleesäure	gesätt.	112,2	G
Schwefels.Nickelox.	65	112,5	G

A	B		C	D
Salmiak	50		113,3	G
—	gesätt.		114,4	F
Salpeter	74		114,4	G
—	gesätt.		115,6	F
Seignettesalz	90		115,6	G
Salpeters. Natron	60		119,0	G
Essigs. Natron	60		124,4	G
Kohlens. Kali	gesätt.		140,0	F
Kali	gesätt.	ungefähr ?	156,7	G
Salpeters. Ammon.	gesätt.		182,2	G
Natron	gesätt.		215,5	G

Die *Abdampfung*, *Evaporation*, die *Austrocknung*, *Exsiccation*, so wie manche *Calcination*, *Röstung* oder *Tostion*, sind Operationen, bei welchen meistens die Abtrennung einer flüchtigern (bei der Abdampfung und Austrocknung flüssigen) Materie von einer minder flüchtigen bezweckt wird. Daſs diese Operationen im luftleeren Raume am schnellsten vor sich gehen, ergiebt sich aus dem sogleich Folgenden.

B. Bei der Gasbildung eintretende Erscheinungen.

a. Zeit, in welcher sie erfolgt.

Die Gasbildung wird um so schneller vor sich gehen, je gröſser die Affinität des wägbaren Stoffs zur Wärme, je höher die Temperatur und je geringeren Widerstand die Umgebung der Ausdehnung des Gases entgegensetzt.

Im luftleeren Raume geht die Gasbildung fast augenblicklich vor sich, die Materie sey, welche sie wolle; in einem mit Luft oder einem andern Gase von gewöhnlicher Elasticität erfüllten Raume wird nur dann die Gasbildung augenblicklich erfolgen, wenn die Materie bei der gegebenen Temperatur ein Gas von gleicher oder gröſserer Elasticität zu liefern vermag. Ist dagegen die Spannung desselben geringer, als der äuſsere Luftdruck, und kann deſshalb die Vergasung bloſs erfolgen vermöge der Adhäsion der Theilchen des bestehenden Gases zu dem sich bildenden, so erfolgt, da sich das bestehende Gas mit dem entstehenden nur in dem Verhältniſs beladen kann, wie ein leerer Raum, die Gasbildung nur in dem Verhältnisse, als sich die Theilchen des bestehenden Gases auf der Oberfläche des zu vergasenden Körpers erneuen, demnach sehr langsam in der Ruhe, um so schneller, je schneller das bestehende Gas gewechselt wird.

Alle Explosionen, Detonationen, Fulminationen oder Verpuffungen beruhen auf plötzlicher Gasbildung, durch groſse Affinität zur Wärme, und durch hohe Temperatur bewirkt, wobei der Widerstand der Umgebung von der Elasticität des sich erzeugenden Gases bei weitem übertroffen wird. Da der Stickstoff, wenn er sich aus andern Verbindungen losreiſst, und Gasgestalt annimmt, die fürchterlichsten Verpuffungen veranlaſst, selbst dann, wenn keine hohe Temperatur statt findet (z. B. bei Zersetzung des Chlorstick-

stoffs), so mufs ihm eine besonders grofse Affinität gegen die Wärme zugeschrieben werden.

b. Ort, wo sich das Gas entwickelt.

Die Vergasung eines Körpers erfolgt da, wo die Bedingungen der Gasbildung vollständig erfüllt sind.

Ist ein Körper sehr gasfähig und enthält er eine zur Gasbildung hinreichende Wärmemenge, so verwandelt er sich sogleich durch die ganze Masse in Gas, sobald dieses der äufsere Druck zuläfst. Tropfbar-flüssige Kohlensäure, Hydrothionsäure oder Chlor verwandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur beim Oeffnen des Gefäfses unter einer Art von Explosion augenblicklich in Gas.

Führt man einem minder flüchtigen Körper Wärme von aufsen zu, um dadurch seine Neigung zur Gasbildung zu erhöhen, so findet diese vorzüglich da statt, wo die Wärme in ihn übergeht, und wenn diese Erwärmung nicht von oben, sondern von unten und den Seiten aus statt findet, und der Körper ist tropfbar-flüssig, so begiebt sich das entstandene Gas in Gestalt von Blasen durch den übrigen flüssigen Theil, und veranlafst so die Erscheinung des *Siedens, Kochens.* Diese Gasblasen haben das Eigene, fast immer von festen Körpern auszugehen, diese mögen die Wandungen des Gefäfses bilden, oder in der tropfbaren Flüssigkeit herumschwimmen; und zwar vorzüglich gern von den Ecken dieser festen Körper (*S.* 50).

Hat die Gasbildung blofs auf der Oberfläche des Körpers statt, theils, weil ihm von hier aus Wärme zugeführt wird, theils, weil die Vergasung blofs durch Vermittlung eines bereits vorhandenen Gases vor sich geht, so erkennt man dieselbe blofs durch die Abnahme des Körpers, und sie heifst jetzt *Verdunstung.*

c. Umfangsvermehrung.

Die Zunahme des Umfangs beim Uebergange der Körper in Gasgestalt ist nach der Natur der Materie und nach dem äufsern Drucke verschieden.

1 Maafs Wasser von 0° liefert bei 0,76 M. Luftdruck nach Gay-Lussac 1700, nach Dalton 1728 Maafs Dampf von 100° (1728 ist der Würfel von 12, so dafs nach Dalton's Annahme die Atome des Wassers im Gaszustande 12mal so weit von einander entfernt sind, als im tropfbar-flüssigen; allein diese Ansicht müfste für jeden äufsern Druck gelten, was keineswegs der Fall ist). Aus folgender Tabelle schliefst Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 2, 130), dafs die Materien bei ihrer Vergasung um so weniger an Umfang zunehmen, je stärker sie sich beim Erkälten von ihrem Siedpuncte an zusammenziehen:

	1000 Maafse beim Siedp. ziehen sich beim Erkälten um 50° zusammen um Maafse:	1 Gramm liefert Liter Dampf bei 100°:	1 M. Flüssigkeit b. Siedp. lief. Maafse Dampf v. 100°:
Wasser	28,5	1,700	1633
Weingeist	56,0	0,661	488
Schwefelalkohol	56,3	0,402	491
Schwefeläther	72,0	0,411	286

Jedoch hängt diese verschiedene Umfangsvermehrung vom Mischungsgewicht der Materien ab, mit welchem sie in einem umgekehrten Verhältnisse steht.

d. *Wärmeverschluckung.*

Wie bei der Schmelzung, so geht auch bei der Gasbildung die sich mit den wägbaren Stoffen verbindende Wärme in einen für das Gefühl und Thermometer nicht bemerklichen Zustand über. Eine und dieselbe Materie verschluckt, um Gas von derselben Dichtigkeit zu bilden, gleichviel Wärme, die Gasbildung erfolge rascher im luftleeren, oder langsamer in einem mit einem andern Gase bereits erfüllten Raume; nur erreicht in letzterem Falle die Erkältung keinen so hohen Grad, weil die Wärme mehr Zeit hat, von aufsen hinzuzuströmen, im Verhältnifs, als sie latent wird, und weil das bereits vorhandene fremde Gas einen Theil seiner freien Wärme abgiebt, was beim leeren Raume hinwegfällt.

Mit Schwefelkohlenstoff befeuchtete Baumwolle, ein Thermometer umgebend, macht dasselbe im luftleeren Raume von + 16 auf — 62° fallen. Marcet. 20 Gramm Quecksilber, mit eben so viel tropfbarer schwefliger Säure auf einem Uhrglase unter der Glocke einer Luftpumpe befindlich, gefrieren in 5 Minuten. Bussy. Wird die Gasbildung im luftleeren Raume dadurch immer wieder von neuem veranlafst, dafs man in denselben einen Stoff bringt, welcher vermöge seiner Affinität zu dem vergasten Körper mit demselben eine nicht gasförmige Verbindung eingeht, so lassen sich auch durch minder flüchtige Stoffe hohe Kältegrade zuwege bringen. Eine Schale Wasser, nebst einer Schale Vitriolöl im luftleeren Raume befindlich, kömmt zum Gefrieren, weil zur Bildung des Wasserdampfes die Flüssigkeitswärme des übrigbleibenden tropfbar-flüssigen Wassers verbraucht wird; gleich dem Vitriolöl wirkt das gut getrocknete Pulver von Trapp-Porphyr, oder von Hafergrütze. Leslie. Configliachi erregte bei einer Temperatur von + 15° mit Wasser und Vitriolöl eine Kälte von — 41,25°, mit Schwefeläther und Vitriolöl sank das Thermometer auf — 51, mit Alkohol

und Vitriolöl auf — 37,5, mit Salpeternaphtha und Vitriolöl auf — 31,25, mit Salznaphtha und Vitriolöl auf — 30°. Wollaston's *Kryophor* (*Thoms. Ann.* 2, 130, auch *Gilb.* 52, 274) besteht aus 2 mittelst einer Röhre verbundenen luftleeren, wenig Wasser haltenden Glaskugeln. Bringt man die leere in eine Kältemischung, durch welche der darin enthaltene Wasserdampf zu Eis niedergeschlagen wird, so friert das Wasser in der andern durch die dort rasch erfolgende Dampfbildung.

Ist ein Körper an der Luft bis zu seinem Siedpuncte erhitzt, so läſst sich ihm durch weitere Hinzufügung von Wärme keine höhere Temperatur ertheilen, da alle ferner in ihn überströmende Wärme sich sogleich mit dem Körper zu Gas vereinigt und damit latent wird. Der sich vergasende Körper bleibt daher immer auf derselben Temperatur des Siedpunctes, und auch das gebildete Gas besitzt dieselbe Temperatur, wenn ihm nicht hinterher noch neue Wärme zugeführt wird.

Geringe Veränderungen der Temperatur eines bis zum Sieden erhitzten Körpers, bei gleichem Luftdruck, werden durch Folgendes bewirkt.

1. Wird einem in einem hohen Gefäſse befindlichen tropfbarflüssigen Körper, z. B. Wasser, die Wärme von unten zugeführt, so muſs die Hitze in diesem untern Theile höher steigen, wenn sich Gasblasen entwickeln sollen, weil deren Elasticität nicht bloſs dem Luftdruck, sondern zugleich dem Druck der darüber befindlichen Wassersäule das Gleichgewicht halten muſs.

2. Da die Gasbildung in tropfbaren Flüssigkeiten vorzüglich an den Ecken fester Körper erfolgt (*S.* 50 u. 131), so sammelt sich, wenn keine Ecken gegeben sind, die Wärme in denselben erst in etwas gröſserer Menge an, bevor sich Gasblasen bilden; dagegen zeigt sich der Siedpunct derselben, namentlich des Wassers, in dem Falle um einige Zehntelgrade, höchstens um 1 $^1/_2$ niedriger, und das Sieden erfolgt gleichförmiger, minder stoſsweise, wenn die Oberfläche des Gefäſses ungleich ist, oder wenn man verschiedene pulverige oder eckige Körper hineinbringt, oder wenn die Flüssigkeit geschüttelt wird. Achard (*Schw.* 27, 27), Muncke (*Gilb.* 57, 215), Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 7, 307). Aether von 0,755 spec. Gew., der in einem Glaskolben bei 44° C. kochte, kochte in einer unten verschlossenen Glasröhre, (worin weniger Erschütterung statt finden konnte) erst bei 66°, selbst oft erst bei 79°; Metallfeile, Metalldrath, Glassplitter, Glasstaub veranlaſsten das Sieden schon bei 51°; hatte es hier aufgehört, so trat es wieder beim Hineinbringen von Sägespänen oder Holzsplittern ein (die jedoch zugleich durch die aus ihren Poren sich entwickelnde Luft wirken muſsten, Gm.). Aehnlich verhielten sich Weingeist und Wasser. Bostock (*Phill. Ann.* 9, 196). Hieraus erklärt sich eine ältere, nicht allgemein richtige Erfahrung Gay-Lussac's (*Ann.*

Chim. 82, 174), nach welcher das Wasser in metallenen Gefäfsen bei einer um 1,3° niedrigern Temperatur sieden soll, als in gläsernen. — Marienbad, Wasserbad, Balneum Maris, s. Mariae.

Ist ein flüchtigerer Körper an einen minder flüchtigen gebunden und dadurch der Siedpunct des ersteren erhöht, so hat das entstehende Gas ebenfalls diese höhere Temperatur, z. B. der aus Salzauflösungen sich beim Erhitzen entwickelnde Wasserdampf. Gay-Lussac. (Faraday hatte behauptet, der Wasserdampf besitze auch in diesem Falle blofs die Temperatur von 100° C., *Ann. Chim. Phys.* 20, 325). Ohne Zweifel ist der hierbei erzeugte Dampf kein gesättigter.

Wird ein vergasbarer Körper in einem engen, von festen Wandungen umschlossenen Raume, derselbe sey luftleer oder lufthaltig, einer immer höhern Temperatur ausgesetzt, so wird das sich aus ihm erzeugende Gas eine immer stärkere Elasticität erhalten und dadurch den Siedpunct des Körpers immer mehr erhöhen, so dafs sich hierdurch demselben eine Temperatur ertheilen läfst, bei der er unter gewöhnlichem Luftdrucke sich augenblicklich in Dampf verwandeln würde. *Papinischer Topf.*

Bei der Vergasung eines Körpers in einem bereits mit einem andern Gase erfüllten Raume und bei einer Temperatur, bei welcher die Spannung des zu erzeugenden Gases geringer ist, als die des vorhandenen, ist die Erkältung um so stärker, je gröfsere Neigung die Materie zur Gasbildung hat, je verdünnter das schon vorhandene Gas ist, je weniger es von dem zu erzeugenden Gase enthält (wenn es bereits damit gesättigt ist, so kann keine weitere Gasbildung und keine Erkältung eintreten), und je mehr es sich in Bewegung befindet.

Bei der Gasbildung in der atmosphärischen Luft unter dem Siedpuncte tritt das Maximum der Erkältung ein, sobald die durch Gasbildung latent werdende Wärme derjenigen gleich ist, welche die Luft abtritt, um sich mit dem entstandenen Gase ins Gleichgewicht der Temperatur und Spannung zu setzen, + derjenigen Wärme, welche von aufsen zuströmt (die aber bei einer Differenz von wenigen Graden übersehen werden kann). Gay-Lussac's Formel zur Berechnung der hierbei hervorzubringenden niedrigsten Temperatur (*Ann. Chim. Phys.* 21, 82). Leitet man durch Chlorcalcium getrocknete Luft bei 0,76 M. Luftdruck an eine mit Battist umgebene Thermometerkugel, und befeuchtet den Battist mit Wasser, so erfolgt eine Erkältung um folgende Zahl von Graden:

bei	Erkältung um	bei	Erkältung um	bei	Erkältung um
0° C.	5,82°	9°	8,61°	18°	11,96
1	6,09	10	8,97	19	12,34
2	6,37	11	9,37	20	12,73
3	6,66	12	9,70	21	13,12
4	6,96	13	10,07	22	13,51
5	7,27	14	10,44	23	13,90
6	7,59	15	10,82	24	14,30
7	7,92	16	11,20	25	14,70
8	8,26	17	11,58		

Beträgt der äufsere Druck, unter welchem sich die Luft befindet, nur 0,65 Meter, so beträgt bei 12,5° die Erkältung 10,5° und bei 0,5 M. Luftdruck beträgt sie 12°. Trockene atmosphärische Luft würde nach obiger Tabelle schon bei + 8° Gefrieren des Wassers hervorbringen; da aber die gemeine Luft schon viel Wasserdampf enthält, so bewirkt sie das Gefrieren des Wassers gewöhnlich erst bei + 2°, und nur auf hohen Bergen, wo sie trockner und verdünnter ist, auch bei höhern Temperaturgraden. Gay-Lussac. — Ein feuchter Finger, der Luft dargeboten, wird an der Seite am kältesten, von welcher her der Wind kömmt. — *Alkaraza*, ein poroser Wasserkrug, an dem das durch die Poren gedrungene Wasser aufsen verdampft, und dadurch das übrige Wasser abkühlt. — Eiserzeugung in Indien (*Crell chem. J.* 1, 197; die jedoch nach Wells, *Schw.* 22, 187, weniger aus der Kälteerzeugung durch Verdampfen, als vielmehr aus der Ausstrahlung gegen den sehr kalten Weltraum zu erklären ist).

Wasser, in einer dünnen Glaskugel befindlich, mit Baumwolle umgeben, welche man mit Aether befeuchtet, und auf die man einen Luftstrom richtet, gefriert in einigen Minuten. Umgiebt man die Kugel eines Quecksilber-Thermometers mit Baumwolle, befeuchtet diese mit tropfbarer schwefliger Säure und bewegt sie an der Luft, so sinkt das Quecksilber allmälig bis zu — 36°, dann plötzlich in die Kugel, und ist hiermit gefroren. Bussy.

C. Eigenschaften der Gase.

Die Gase sind von allen wägbaren Stoffen die feinsten Materien, und gehen durch Oeffnungen, welche tropfbarflüssige und feste Körper nicht hindurchlassen.

Jedoch scheint in dieser Hinsicht unter den Gasen selbst eine Verschiedenheit obzuwalten, da nach Döbereiner's Erfahrung (*über neuentdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins etc. Jena* 1825. *S.* 15) das Wasserstoffgas durch Sprünge in Gläsern geht, welche andere Gasarten nicht durchlassen, eine Erscheinung, die vielleicht von der Kleinheit der Wasserstoffatome (welche

bei der Anziehung von der Glasspalte ihre Wärmesphären verlieren möchten) abzuleiten ist.

Die Gase sind die specifisch-leichtesten wägbaren Stoffe. — Sie besitzen von allen wägbaren Stoffen die gröfste Elasticität, und ihr Umfang steht immer genau im umgekehrten Verhältnisse mit dem äufsern Drucke.

Tabelle über das specifische Gewicht der Gase.

	Berechnung			Versuch	
	Wasserstoff G. = 1	Luft = 1	Gewicht v. 1 Liter b. 0°u. 0,76 M. Luftdr.	Luft = 1	Gewicht v. 1 Liter b. 0°u. 0,76 M. Luftdr.
Gemeine Luft		1,0000		1,0000	1,2991 Gramm. BA
Sauerstoff	16	1,10926	1,4410 Gramm.	1,087 FVS 1,088 AP 1,1026 BD 1,103 K 1,1036 BA 1,10562 S 1,1117 To 1,128 HD	1,4323 BD 1,4337 BA
Wasserstoff	1	0,06933	0,0901	0,0688 BD 0,06933 To 0,0732 BA 0,0769 L 0,092 Ca	0,0894 BD 0,0951 BA
Wasser	9	0,6239	0,8105	0,6235 G 0,625 De 0,6896 Tr	0,81 G 0,812 D
Kohlenstoff	6?	0 4160	0,5404?		
Kohlenoxyd	14	0,9706	1,2609	0,94 Da 0,9409 CD 0,9569 Cr 0,9698 To	1,14 CD 1,2431 Cr
Kohlensäure	22	1,5252	1,9814	1,4993 L 1,518 S 1,5196 BA 1,524 AP 1,5245 BD 1,5296 S 1,57 Ca Da	1,9741 BA 1,9805 BD
Oelbildendes Gas	14	0,9706	1,2609	0,909 Dm 0,967 H 0,9709 To 0,9852 S	
Kohlenwasserstoffgas	8	0,5546	0,7205	0,491 HD 0,5554 To 0,5576 To[2] 0,556 H[2] 0,6 Da 0,6 bis 0,78 H 0,67774 Cr	0,721 To
Phosphorwasserstoffgas im Maximum				0,435 D 0,90325 To[2] 1,1 Da	
Phosphorwasserstoffgas im Minimum				0,870 ungefähr HD	
Schwefel	16?	1,10926?	1,4410?		
Schweflige Säure	32	2,2185	2,8820	1,208 HD 2,22216 To 2,234 Te 2,247 Bz 2,2553 GT 2,265 K	
Hydrothionsäure	17	1,1786	1,5311	1,106 K 1,17906 To 1,1912 GT 1,1967 HD 1,236 Te	1,5475 GT
Schwefelkohlenstoff	38	2,6345	3,4225	2,6447 G	3,4357 G 3,4358 De
Iod	125?	8,6661?	11,2581?		
Hydriodsäure	63	4,3677	5,6741	4,37566 To 4,44288 G	
Chlor	35,4	2,4543	3,1884	2,34 De 2,395 HD 2,424 G 2,47 GT 2,5 To[2] 2,713 To	3,2088 G

	Berechnung			Versuch	
	Wasserstoff.G. 1 =	Luft = 1	Gewicht v. 1 Liter b. 0° u. 0,76 M. Luftdr.	Luft = 1	Gewicht v. 1 Liter b. 0° u. 0,76 M. Luftdr.
Chloroxydul	43,4?	3,0089?	3,9088	2,409 HD 2,4015 To	
Chloroxyd	59,4?	4,1182?	5,3499?		
Salzsäure	18,2	1,2618	1,6392	1,23 Da 1,2474 BA 1,278 BG 1,284366 To 1,43 Br 1,93 K	
Phosgen	49,4	3,4249	4,4493	3,4604 To 3,6808 JD	
Oel des ölbildenden Gases	49,4	3,4249	4,4493	3,4434 G	4,4733 G
Fluorboron				2,3694 To 2,3709 JD	
Stickstoff	14	0,9706	1,2609	0,9426 L 0,967 HD 0,96913 BA 0,9729 To 0,9757 BD 0,985 K	1,259 BA 1,2675 BD
Stickoxydul	22	1,5252	1,9814	1,36293 Bt 1,5204 Co 1,5269 To 1,614 HD, Da	1,9752 To
Stickoxyd	15	1,0399	1,3509	1,0388 Be 1,04096 To 1,094 HD 1,1887 K	1,3495 Be
Ammoniak	8,5	0,5893	0.7655	0,5931 To 0,59669 BA 0,6 K	0,7752 BA
Cyan	26	1,8025	2,3416	1,80395 To 1,8064 G	2,3467 G
Blausäure	13,5	0,9359	1,2158	0,9476 G	1,231 G
Fluorsilicium	52	3,6050	4,6832	3,5735 JD 4,17 Da	4,6423 JD
Arsenikwasserstoffgas				0,5293 Tm 0,5552 HD	
Weingeist	23	1,5946	2,0715	1,6133 G 2,1 Da	2,0958 G
Hydriodnaphtha	77,5?	5,3730?	6,9801?	5,4749 G	7,1124 G
Leichte Salznaphtha	32,7	2,2671	2,9452	2,219 Te	2,8827 Te
Schwefeläther	37	2,5652	3,3324	2,25 Da 2,586 G 2,5861 De 3,1 Da[2]	3,3527 De
Terpenthinöl				5,013 G	6,5124 G

Bemerkungen zu der vorhergehenden Tabelle.

Der Berechnung der 3 ersten Spalten lagen folgende Annahmen zu Grunde: 1) dafs das Mischungsgewicht der einfachen Stoffe das S. 34 angegebene ist, und dafs also, wenn 1 Maafs Sauerstoffgas 16 wiegt, 1 Maafs Stickgas 14 und 1 Maafs kohlensaures Gas 22 wiegt. 2) Dafs die Luft ein Gemenge ist von 21 Maafsen Sauerstoffgas, 78,95 Stickgas und 0,05 kohlensaurem Gas. Bedeutet dann x das spec. Gewicht des Sauerstoffgases, y das des Stickgases und z das des kohlensauren Gases (das der Luft = 1 gesetzt), so ist $0{,}21\,x + 0{,}7895\,y + 0{,}005\,z = 1$; ferner $7\,x = 8\,y$; und $11\,x = 8\,z$. Hieraus findet sich das spec. Gewicht des Sauerstoffgases = 1,10926, das des Stickgases = 0,9706 und das des kohlensauren Gases = 1,5252, und von einer dieser 3 Gröfsen aus sind die specifischen Gewichte der übrigen Materien gemäfs der Gröfse ihres Mischungsgewichtes, und ob sie im gasför-

migen Zustande eine 1-, 2- oder 4-fache Ausdehnung haben, berechnet worden. Das spec. Gewicht des Kohlenstoff-, Schwefel- und Ioddampfes ist nie durch einen directen Versuch bestimmt worden; es wird bloſs als wahrscheinlich angenommen, daſs 1 Maaſs kohlensaures oder Kohlenoxydgas 1 Maaſs Kohlenstoffdampf enthält, eben so, daſs in 1 Maaſs schweflig- oder hydrothionsaurem Gas 1 Maaſs Schwefeldampf enthalten ist, und in 1 Maaſs hydriodsaurem Gas $\frac{1}{2}$ Maaſs Ioddampf. Hiernach ist das Gewicht dieser Dämpfe bloſs hypothetisch berechnet, daher das Fragezeichen. Da die stöchiometrische Zusammensetzung des Chloroxyduls, des Chloroxyds und der Hydriodnaphtha noch nicht bestimmt bekannt ist, und sich doch hierauf die Berechnung gründen muſs, so sind auch die bei diesen Substanzen durch Rechnung gefundenen Zahlen mit einem ? versehen worden.

1 Liter Wasser wiegt bei $+ 4^0$ (dem Puncte seiner gröſsten Dichtigkeit) 1000 Gramme; 1 Liter atmosphärische Luft wiegt bei 0^0 und 0,76 M. Luftdruck unter dem 45 Breitengrade nach Biot u. Arago 1,2991 Gramme; dieses macht bei 4^0, weil hier die Luft um $\frac{4}{266,66}$ ausgedehnter ist, 1,28 Gramme. Um das Gewicht von 1 Liter der übrigen Gase bei 0^0 und 0,76 Meter Luftdruck zu finden, multiplicirt man 1,2991 Gr. mit dem spec. Gewichte dieser Gase (das der Luft = 1 gesetzt); hiermit erhält man auch ziemlich richtig das Gewichtsverhältniſs des Wassers zum Gase, da 1 Liter Wasser 1000 Gramme wiegt, nur daſs hier das Gas zu 0^0 und das Wasser zu $+ 4^0$ genommen ist. Will man das Verhältniſs zwischen spec. Gewicht des Wassers und des Gases bei derselben Temperatur, nämlich bei $+ 4^0$ haben, so setzt man das des Wassers zu 1000 und multiplicirt das spec. Gewicht des Gases (das der Luft = 1 gesetzt) mit 1,28.

Auf dieser Tabelle bedeutet AP: Allen u. Pepys; — Be: Bérard; — Br: Brisson; — Bt: Berthollet; — Bz: Berzelius; — BA: Biot u. Arago; — BD: Berzelius u. Dulong; — BG: Biot u. Gay-Lussac; — Ca: Cavendish; — Co: Colin; — Cr. Cruikshanks; — CD: Clement u. Desormes; — Da: Dalton; — De: Desprets; — Dm: Deiman; — FVS: Fourcroy, Vauquelin u. Seguin; — G: Gay-Lussac; — GT: Gay-Lussac u. Thénard; — H: Henry; — HD: Humphry Davy; — JD: John Davy; — K: Kirwan; — L: Lavoisier; — S: Saussure; — Te: Thénard; — Tm: Trommsdorf; — To: Thomson; — Tr: Tralles. Hat derselbe Beobachter 2 Bestimmungen bei demselben Gase gegeben, so ist die spätere mit einer 2 bezeichnet worden.

Alle Gase sind durchsichtig; sie sind mit wenigen Ausnahmen farblos.

Das Gas des Chlors, Chloroxyduls, Chloroxyds und Schwefels ist gelb, das des Iods violett, das des Indigs purpurroth.

Die lichtbrechende Kraft der Gase ist im Ganzen um so bedeutender, je dichter und brennbarer sie sind.

Lichtbrechende Kraft der Gase nach DULONG (*Bull. Philom.* 1825, 132).

Spalte A nennt die Gase; B giebt ihre brechende Kraft an, die der Luft = 1 gesetzt, durch den Versuch gefunden; C enthält die aus der brechenden Kraft der gasigen Bestandtheile berechnete brechende Kraft der gasigen Verbindungen, wenn man voraussetzen wollte, dafs die Bestandtheile in den chemischen Verbindungen keine Aenderung in der brechenden Kraft erleiden; D giebt die Dichtigkeit der Gase an, die der Luft = 1 gesetzt; hierzu habe ich auf Spalte E gefügt den durch Division der brechenden Kraft mit der Dichtigkeit erhaltenen Quotienten.

A	B	C	D	E
Luft	1		1	
Sauerstoffgas	0,924		1,1026	0,83
Wasserstoffgas	0,470		0,0685	6,89
Wasserdampf	1	0,933	0,625	1,60
Kohlenoxydgas	1,157		0,972	1,19
Kohlensaures Gas	1,526	1,619	1,524	1,00
Oelbildendes Gas	2,302		0,980	2,35
Kohlenwasserstoffgas	1,504		0,559	2,69
Schwefligsaures Gas	2,260		2,247	1,01
Hydrothionsaures Gas	2,187		1,178	1,85
Schwefelkohlenstoffdampf	5,179		2,644	1,96
Chlorgas	2,623		2,470	1,07
Salzsaures Gas	1,527	1,547	1,254	1,22
Phosgengas	3,936	3,784	3,442	1,14
Stickgas	1,020		0,976	1,04
Stickoxydulgas	1,710	1,482	1,527	1,12
Stickoxydgas	1,030	0,972	1,039	0,99
Ammoniakgas	1,309	1,216	0,591	2,22
Cyangas	2,832		1,818	1,55
Blausäuredampf	1,531	1,651	0,944	1,62
Weingeistdampf	2,22		1,6133	1,37
Schwefelätherdampf	5,280		2,580	2,05
Salznaphthadampf	3,720	3,829	2,234	1,67

Steht die brechende Kraft der Körper in einem geraden Verhältnisse zu ihrer Dichtigkeit und Brennbarkeit, (worunter Affinität zum Sauerstoff oder elektropositive Natur überhaupt zu verstehen seyn möchte), so ist vielleicht die brechende Kraft = dem Product der Dichte in die Brennbarkeit, und es mufs sich dann letztere finden lassen durch Division der brechenden Kraft mit der

Dichte. Auf Spalte E zeigt sich in der That der Wasserstoff als der elektropositivste, der Sauerstoff als der elektronegativste Körper; auch die übrigen Quotienten entsprechen dem bisher bekannten, nur erscheint das Stickoxydul elektropositiver, als der Stickstoff, was nicht statt haben dürfte. Aus der Spalte C ergiebt sich nach Dulong, dafs die lichtbrechende Kraft einer Verbindung gröfser ist, als die Berechnung giebt, wenn die Verbindung neutraler oder alkalischer Natur ist, und geringer, wenn die Verbindung eine Säure ist, ein Umstand, der ebenfalls eine elektrochemische Beziehung andeutet.

D. Zusammensetzung der Gase.

Sie bestehen nach Obigem aus einem wägbaren Stoffe, der *wägbaren Grundlage* oder *ponderablen Basis* und aus Wärme. Die Menge der letzteren ist sehr verschieden, sowohl je nach der Natur des wägbaren Stoffs, als auch nach dem Zustande, in welchem sich ein und dasselbe Gas befindet.

a. Je nach der Natur des wägbaren Stoffes.

Die in den permanentern Gasen enthaltene Flüssigkeitswärme läfst sich nur ungefähr aus der Wärmeentwicklung bestimmen, welche bei der chemischen Verbindung ihrer wägbaren Grundlagen mit andern Stoffen zu nicht gasförmigen Gemischen eintritt, welche jedoch zum Theil anderen Ursachen zuzuschreiben ist. Da bei der Absorption saurer Gasarten und des Ammoniaks durch Wasser nur wenig Wärme frei wird, so scheinen sie weniger Flüssigkeitswärme zu enthalten, als Wasserdampf und einige andere Dämpfe. In den weniger permanenten Gasen findet man die Wärmemenge, indem man ein bekanntes Gewicht derselben (durch Sieden der unvergasten Materien in einer Retorte entwickelt) in eine Schlangenröhre oder in einen Behälter leitet, welche mit einer bestimmten Menge von Wasser umgeben sind, oder unmittelbar in Wasser, und die durch die Verdichtung des Gases bewirkte Temperaturzunahme des Wassers bestimmt. Diese Temperaturzunahme (in Graden ausgedrückt), multiplicirt mit der Wassermasse des Behälters, ist gleich der Flüssigkeitswärme, welche durch Verdichtung des Gases frei wurde, + der Temperaturabnahme, die die verdichtete Materie von ihrem Siedpunct an bis zu der Temperatur, die die Wassermasse am Ende des Versuchs zeigte, erfuhr.

Tabelle über die in den Gasen enthaltene Flüssigkeitswärme.

Die Spalte A enthält den Namen der Materie; B ihr specifisches Gewicht im unvergasten Zustande; C die Zahl von Graden Celsius, über 0°, welche die bei ihrem Siedpunct vergaste Materie zeigen würde, wenn nicht ein Theil der Wärme als Flüssig-

keitswärme latent geworden wäre; zieht man hiervon diejenige Wärme ab, welche zur Erhitzung der Materie von 0° bis zu ihrem Siedpuncte erforderlich ist, so bleibt die auf Spalte D angegebene Menge der Flüssigkeitswärme des Gases beim Siedpuncte. E giebt die Zahl von Graden an, um welche die Temperatur von Wasser auf 0° durch diejenige Wärme erhitzt werden würde, die ein gleiches Gewicht vergaste Materie bei ihrem Siedpunct abträte, wenn sie ihren gasförmigen Zustand verlöre und bis auf 0° abgekühlt würde; F bezeichnet dieselbe Wärme nach Abzug derjenigen, die erforderlich ist, um die Materie von 0° bis an ihren Siedpunct zu erhitzen, und welche man findet durch Multiplication ihrer specifischen Wärme mit der Gradezahl, bei welcher ihr Siedpunct statt findet. Diese Spalte F eignet sich daher zur Vergleichung der Flüssigkeitswärme verschiedener vergaster Materien. Dividirt man die in Spalte E und F befindlichen Zahlen mit der specifischen Wärme der betreffenden Materien, so erhält man die in Spalte C und D befindlichen Zahlen; man würde letztere direct durch den Versuch erhalten, wenn man das Gas der verschiedenen Materien nicht durch Wasser verdichtete, sondern jedesmal durch dieselbe Materie, wie die ist, welche verdichtet werden soll, z. B. Weingeistdampf durch kalten Weingeist u. s. w. Die Spalte G nennt die Beobachter.

A	B	C	D	E	F	G
Wasser	1,000	670°	570°	670°	570°	Rumford
—		650	550	650	550	Clem. Desormes
—		637	537	637	537	Ure
—		631	531	631	531	Desprets
—		624	524	624	524	Watt
Essigsäure . . .	1,007				485	Ure
Ammoniak . . .	0,978				465	Ure
Salpetersäure . .	1,494				295,5	Ure
Weingeist . . .	0,793	410,7	331,9	255,5	207,7	Desprets
—	0,815				240	Gay-Lussac
— . . .	0,825				245,5	Ure
Aether	0,715	210	174,5	109,3	90,8	Desprets
—	unbestimmt				168	Ure
Terpenthinöl .	0,872	323	166,2	149,2	76,8	Desprets
—	unbestimmt				98,8	Ure
—	unbestimmt				124	Gay-Lussac
Steinöl . . .	unbestimmt				98,8	Ure
Schwefelkohlenstoff					80	Desprets

Der Wasserdampf hat (das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt) bei 0° ein spec. Gewicht von 0,6235, der Weingeistdampf von 1,613, der Aetherdampf von 2,586 und der Terpenthinöldampf von 5,010. Die zur Gasbildung nöthigen Wärmemengen scheinen demnach in einem verkehrten Verhältnisse zu stehen mit der Dichtigkeit des sich bildenden Gases (und also auch einigermaafsen mit dem Mischungsgewichte der Materien), so dafs

ein Stoff um so mehr Wärme verschluckt, je ausgedehnter das sich bildende Gas ist. Doch entspricht dieses Gesetz noch nicht genau genug dem Resultate der Versuche, um als richtig angenommen werden zu dürfen. *vgl.* Th. Saussure (*N. Gehl.* 4, 97; auch *Gilb.* 29, 126); Ure (*Schw.* 28, 360); Desprets (*Ann. Chim. Phys.* 24, 323).

b. Je nach dem Zustande, in welchem sich ein und dasselbe Gas befindet.

Bei gleichem Gewicht einer und derselben Materie enthält das Gas immer im Ganzen dieselbe Wärmemenge, sobald es ein gesättigtes ist, seine Temperatur und Elasticität sey, welche sie wolle. Wird jedoch dem gesättigten Gase, während keine unvergaste Materie mehr vorhanden ist, noch mehr Wärme zugefügt, so enthält es aufserdem noch diesen Wärmeüberschufs.

Nach Clement u. Desormes (*Thénard traité de chim. ed.* 4. 1, 81) bildet 1 ℔ gesättigter Wasserdampf, seine Temperatur sey, welche sie wolle, mit $5\frac{1}{2}$ ℔ Wasser auf 0°, $6\frac{1}{2}$ ℔ Wasser auf 100°, d. h. der Dampf tritt 550° Wärme ab, um zu Wasser von 100° zu werden. Dieses Resultat erhielten sie mit Wasserdampf von 100° C. und einer Spannung = 1 Luftsäule, mit Wasserdampf von 152° C. und einer Spannung = 4 Luftsäulen, und mit Wasserdampf von sehr verschiedenen Temperaturen und Elasticitäten*); auch der in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur enthaltene Wasserdampf enthält 650° Wärme, von 0°, oder 550°, von 100° an gerechnet. Die Temperatur und Elasticität des Wasserdampfs stehen in einem umgekehrten Verhältnisse zu seinem Umfang. In einem Gefäfse, dessen Wandungen weder Wärme zu-, noch abzuleiten vermöchten, würde man gesättigten Wasserdampf von 100° durch Erweiterung des Raumes in kalten Wasserdampf von geringer Spannung, und umgekehrt durch Verengerung des Raumes in sehr heifsen Dampf von grofser Spannung verwandeln können, ohne dafs sich in letzterem Falle Wasser verdichtet (wofern nicht der Raum zu klein für das Bestehen des Gases wird).

Ein gesättigter Dampf enthält demnach zwar gleich viel Wärme, seine Temperatur und Elasticität sey, welche sie wolle, aber von dieser Wärme ist um so weniger in latentem Zustande vorhanden, je elastischer und heifser der Dampf. Setzt man die latente Wärme in Wasserdampf von 100° C. = 550° C., und die freie Wärme = 100°, so ist

*) Zu demselben Resultate war schon früher Sharpe gelangt (*Manch. Mem.* 1813, daraus in *Phil. Ann.* 3, 302).

in Dampf von	freie Wärme	gebundene Wärme	zusammen
0°	0°	650°	650
50	50	600	650
100	100	550	650
150	150	500	650
200	200	450	650
250	250	400	u. s. w.

Bei 650° würde gar keine latente Wärme mehr statt finden können; diese Temperatur entspricht wahrscheinlich einem solchen äufsern Drucke, bei welchem die Ausdehnung des Wassers zu Dampf unmöglich ist, und von wo an alle Wärme im freien Zustande im Wasser angehäuft bleibt. Wasserdampf unter 0° würde um so viel Grade latente Wärme mehr enthalten, als sich seine Temperatur unter 0 befindet; z. B. Dampf bei — 20° C. würde 670° latente Wärme enthalten.

E. Zersetzungen der Gase.

a. Verdichtung durch äufsern Druck und Erkältung.

Da nach Obigem jedes Gas einen gröfsern Raum einnimmt, als die tropfbar-flüssige oder feste Materie, aus welcher es entstanden ist, so mufs jedes Gas, wenn man den Raum, in welchem es enthalten ist, immer mehr verengert, seine Gasform verlieren und dabei die Flüssigkeitswärme wieder frei werden lassen.

Könnte man die Wandungen des Gefäfses von aufsen genau in demselben Verhältnisse erhitzen, als das Gas beim Zusammenpressen heifser wird; oder, was dasselbe ist, könnte man die Zusammendrückung in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäfse vornehmen, so würde die Verdichtung erst bei einem bedeutenden äussern Drucke erfolgen, durch welchen eine die Gasform nicht mehr zulassende Einengung hervorgebracht wird. Da aber im gewöhnlichen Falle die Wandungen des Gefäfses ihre vorige Temperatur behalten, und daher dem Gase, dessen Temperatur durch die Zusammenpressung erhöht wird, den Ueberschufs der Wärme entziehen, so erfolgt die Verdichtung der Gase schon durch einen viel geringern Druck, und zwar durch um einen so geringern, je kälter das Gefäfs ist. Die durch die Gefäfswandungen abgekühlten und damit minder elastisch gewordenen Gastheilchen werden durch die übrigen zusammengedrückt, und je nach der Einengung des Raums bleibt entweder gar kein Gas übrig, oder eine gewisse Menge von der der Temperatur entsprechenden Dichtigkeit und Elasticität (vgl. *S.* 121).

Da, wie es scheint, wenn kein äufserer Druck oder vielleicht in einigen Fällen Cohäsion ein Hindernifs in den Weg legt, die Materien bei der niedrigsten bekannten Temperatur sich mit Wärme zu Gas verbinden (*S.* 128), so ist man wahrscheinlich nicht im Stande, durch blofse Erkältung ein Gas zu verdichten. Die meisten Verdichtungen der Gase erfolgen demzufolge durch die vereinte Wirkung des äufsern Drucks und der Erkältung.

Je geringer die Affinität des wägbaren Stoffs zur Wärme, oder mit andern Worten, je geringer die Elasticität seines Gases bei derselben Temperatur, desto geringerer äufserer Druck und Erkältung ist zur Aufhebung der Gasgestalt erforderlich. So wird Wasserdampf bei 100° C., wo seine Elasticität = 0,76 Meter Quecksilbersäule ist, durch einen Druck, der etwas mehr als 0,76 Meter beträgt, und bei 0°, wo seine Elasticität nur = 0,00476 M. ist, durch einen diese Kraft um ein Geringes überwiegenden Druck verdichtet werden.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Gasgestalt aller wägbarer Stoffe durch Druck aufzuheben. Faraday (*Phil. Transact.* 1823, 160 u. 189, auch *Schw.* 38, 116, *Kastn. Arch.* 1, 97) hat jedoch neuerdings mehrere sehr elastische Gase in tropfbare Flüssigkeiten verwandelt, und zwar meistens auf folgende Weise. Er brachte in den kürzern und verschlossenen Schenkel einer starken unter einem Winkel gebogenen Glasröhre die zur Entwicklung eines Gases erforderlichen Ingredienzien (bei Kohlensäure: Vitriolöl, darüber etwas zusammengewickelte Platinfolie, darüber festes kohlensaures Ammoniak; bei schwefliger Säure: Vitriolöl und Quecksilber; bei Hydrothionsäure: concentrirte Salzsäure, darüber Platinfolie, darüber Schwefeleisen; bei Chloroxyd: Vitriolöl und chlorsaures Kali; bei Salzsäure: Vitriolöl und Salmiak; bei Stickoxydul: salpetersaures Ammoniak; bei Ammoniak: die Verbindung des Ammoniaks mit Chlorsilber; und bei Cyan: Cyanquecksilber). Nach dem Zuschmelzen des anderen Endes bewirkte er die Gasentwicklung theils durch Neigen der Röhre, so dafs die Säuren mit den andern Stoffen in Berührung kommen mufsten, theils durch Erhitzung des Schenkels, welcher die Ingredienzien enthielt, während der andere Schenkel durch eine Kältemischung kalt erhalten wurde. In diesem verdichteten sich nun die aus den genannten Ingredienzien entwickelten Gase der Kohlen-, schwefligen, Hydrothion- und Salz-Säure, des Chloroxyds, Stickoxyduls, Ammoniaks und Cyans zu tropfbaren Flüssigkeiten vermittelst des Druckes, welchen das im heifsen Schenkel fortwährend entwickelte Gas auf das kältere Gas im anderen Schenkel ausübte. Auf ähnliche Weise verdichtete Faraday auch

das Chlorgas, während ihm die Verdichtung des Sauerstoff-, Wasserstoff-, Phosphorwasserstoff- und Fluorsilicium-Gases nicht gelungen ist.

Bussy bewirkte die Verdichtung des Chlor-, Cyan- und Ammoniakgases bei wenig verstärktem äufsern Drucke, indem er diese Gase durch eine mit Quecksilber gesperrte Röhre leitete, eine Erweiterung derselben mit Baumwolle umgab, diese mit tropfbarer schwefliger Säure befeuchtete, und auf diese einen Luftstrom richtete (*S.* 134)*).

Man kann eine jede tropfbare Flüssigkeit als ein comprimirtes Gas betrachten, welches durch den Druck verhindert ist, sich gasförmig auszudehnen, welches aber noch einen Theil der Flüssigkeitswärme, der wahrscheinlich in einem einfachen Verhältnisse zu der ganzen Flüssigkeitswärme des Gases steht, gebunden zurückhält. In einem leeren Raume würde jeder feste Körper bei jeder Temperatur sich in Gas verwandeln, ohne zu schmelzen; ist jedoch der leere Raum beschränkt, so füllt er sich mit dem gebildeten Gas, und durch dieses wird der übrige feste Körper comprimirt und der Schmelzung fähig.

Bei jeder Zersetzung eines Gases durch Erkältung oder Druck entsteht ein *Nebel.* Dieser ist ein Gemeng des nicht verdichteten Gases mit den sehr feinen tropfbar-flüssigen oder festen Theilen, welche sich aus dem Gase abschieden, und die durch verschiedene Brechung des Lichts oder durch Undurchsichtigkeit eine Trübung veranlassen. Sind diese Theile fest, so wird der Nebel zum Theil auch *Rauch* genannt.

Auf der Verdichtung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs durch Erkältung beruht Danieli's *Schwefeläther-Hygrometer* (*Gilb.* 65, 169 u. 403), durch Döbereiner u. Körner (*Gilb.* 70, 135 u. 139) vereinfacht.

Auf die Verwandlung einer Materie in Gas, und Verdichtung derselben an einem andern Orte durch Erkältung gründet sich die *Sublimation* und die *Destillation* oder das *Ueberziehen.* Bei beiden Operationen hat man meistens die Absicht, eine leichter verdampfbare Materie von einer minder flüchtigen zu scheiden. Man veranlafst die Verdampfung der erstern, während die letztere, als *Rückstand von der Destillation,* oder sogenanntes *Caput mortuum,* oder, wenn es flüssig ist, als *Phlegma* u. s. w. der ältern Chemiker zurückbleibt. Wird der in einen kältern Theil des Apparats geleitete Dampf durch Erkältung in eine feste Materie verwandelt, so heifst

*) Schon früher hatten Monge u. Clouet das schwefligsaure Gas, Guyton-Morveau das Ammoniakgas und Stromeyer das Arsenikwasserstoffgas durch Erkaltung in den tropfbaren Zustand übergeführt; doch wurden diese Thatsachen übersehen und zum Theil der Gegenwart von etwas Wasser zugeschrieben.

die Operation eine Sublimation; wird er tropfbar-flüssig, so ist es eine Destillation. Bei beiden Operationen befindet sich der zu verdampfende Körper in einer *Blase*, einem *Kolben*, oder einer *Retorte*. Auf der Blase und dem Kolben befindet sich ein *Helm*, und dieser ist bei der Destillation oft noch mit einer *Kühlröhre* verbunden, welche in die *Vorlage* leitet; bei der Retorte begiebt sich der Dampf durch den Hals in die kalt gehaltene Vorlage, wo er sich verdichtet. Da im luftleeren Raume die Gasbildung sehr rasch erfolgt, auch bei niedriger Temperatur, so geht die Destillation, wenn der Apparat luftleer ist, sehr schnell und bei niedriger Temperatur vor sich, sobald nur die Vorlage relativ kälter ist. Bei lufterfülltem Apparate mufs dagegen die Materie bis zum Siedpuncte erhitzt werden, wenn die Destillation nicht sehr langsam erfolgen soll. Uebrigens ergiebt sich aus dem *S.* 142 Gesagten, dafs gleichviel Wärme zur Dampfbildung verbraucht wird, dieselbe erfolge im luftleeren oder im lufterfüllten Raume, und bei welcher Temperatur sie wolle. Der zu einem festen Körper verdichtete Dampf ist das *Sublimat*, der zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtete das *Destillat*. Sucht man letzteres durch nochmalige Destillation noch mehr vom minder flüchtigen Stoffe zu reinigen, so ist dieses eine *Rectification*; unter *Cohobation* versteht man die Destillation des Destillats, welches man auf die zurückgebliebene oder auf frische Materie zurückgegossen hat.

b. Verdichtung durch die Affinität wägbarer Stoffe zur wägbaren Grundlage des Gases.

Hat irgend ein wägbarer Stoff, er besitze eine feste, tropfbar-flüssige oder Gas-Gestalt, zu dem in einem Gase enthaltenen bei der gegebenen Temperatur eine gröfsere Affinität, als die Wärme, und kann sich diese gröfsere Affinität äufsern (*S.* 27), so werden sich diese beiden wägbaren Stoffe vereinigen, und die Flüssigkeitswärme des Gases oder beider Gase wird in dem Falle frei werden, wenn die neue Verbindung nicht wieder gasförmig ist.

Die hierbei freiwerdende Wärme kann jedoch zum Theil von andern Ursachen herrühren.

Hierher gehört die Verdichtung des Sauerstoffgases durch die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff, Boron, Phosphor, Selen und Metallen; die des Chlorgases durch Boron, Phosphor, Selen, Iod und Metalle; die der sauren Gasarten durch Ammoniakgas und viele andere Salzbasen; die sämmtlicher Gase durch Wasser, Weingeist und andere Flüssigkeiten; die des Wasserdampfs durch Säuren, Salzbasen, Salze und andere Körper u. s. w. Leitet

man Wasserdampf von 100° zu gepulverten Salzen, Citronensäure, Kalihydrat oder Zucker, so absorbiren diese einen Theil des Wassers, und bilden eine Auflösung, deren Temperatur mehrere Grade über 100 beträgt, und sich ziemlich derjenigen Temperatur nähert, bei welcher die Auflösungen dieser Substanzen in Wasser zum Sieden kommen (*S.* 129). So erhöht auch Weingeistdampf von 83,3° die Temperatur des Chlorcalciums auf 99°. Faraday (*Ann. Chim. Phys.* 20, 320).

Auf die verschieden starke Erhitzung eines in Vitriolöl getauchten, dann der Luft dargebotenen Thermometers durch die verschieden grofse Menge von sich verdichtendem Wasserdampf gründet sich das Hygrometer von de la Rive (*Bibl. univ.* 28, 285).

Schmelzpunct.

	Cels.		Cels.
Weingeist	— 79°?	Phosphor	+ 46
Schwefeläther	— 44	Kalium	+ 58
Quecksilber	— 39	Wachs	+ 67
Vitriolöl	— 25	Natrium	+ 90
Blausäure	— 15	Iod	+ 107
Wasser	0	Schwefel	+ 109
		Campher	+ 175

	nach Guyton-Morveau (Ann. Chim. 90, 236).		nach Wedgw. und Dalton (N. Syst. 1, 54)		nach Daniell	
	Cels.	Wedg.*)	Cels.	Wedg.	Cels.	Daniell.**)
Wismuth	+ 247	»	247	»	239	66
Zinn	+ 267	»	246	»	227	63
Blei	+ 312	»	322	»	321	87
Zink	+ 374	3	371	»	342	94
Antimon	+ 513	7	432	»	»	»
Messing	»	»	»	»	1021	267
Silber	+ 1034	22	»	28	1223	319
Kupfer	+ 1207	27	»	27	1398	364
Gold	+ 1381	32	»	32	1421	370
Kobalt	»	»	»	130	»	»
Gufseisen	+ 4783	130	»	»	1933	497
Französ. Porcellan	+ 5642	155	»	»		
Mangan	+ 5825	160	»	160		
Stabeisen	+ 6346	175	»	»		
Nickel, Platin, Iridium, Rhodium, Quarz,	über	175	»	»		

*) Grade des Wedgwood'schen Pyrometers *S.* 113.

**) Grade des Daniell'schen Pyrometers *S.* 112.

Siedpunct.

	Cels.		Cels.
Schweflige Säure	— 10°	Wasser	+ 100°
Salznaphtha	+ 12	Terpenthinöl	+ 157
Salpeternaphtha	+ 21	Iod	+ 180
Blausäure	+ 26,5	Campher	+ 284
Schwefeläther	+ 35,66	Vitriolöl	+ 287
Schwefelkohlenstoff	+ 46,6	Phosphor	+ 250
Weingeist	+ 78,41	Schwefel	+ 293
Steinöl	+ 85,5	Quecksilber	+ 356

II. Entwicklung und Verschluckung von Wärme.

1. Durch chemische Aenderung der wägbaren Stoffe veranlaſst.

A. Durch Aenderung des Aggregatzustandes.

Wie bei jedem Uebergange eines festen Stoffes in den tropfbar-flüssigen Zustand und eines festen oder tropfbarflüssigen Stoffes in den gasförmigen Zustand Wärme verschwindet, und bei der Zurückführung dieser Stoffe in ihre frühere Form wieder Wärme frei wird, ist so eben gezeigt worden.

B. Durch Verbindungen der wägbaren Stoffe unter einander und Aufhebung dieser Verbindungen.

Bei jeder mit oder ohne Abtrennung statt findenden Verbindung wägbarer Stoffe wird bald Wärme entwickelt, bald verschluckt.

Die beträchtlichsten *Wärmeentwicklungen* zeigen sich in Gesellschaft der *S.* 79 u. 80 angeführten Lichtentwicklungen, also namentlich bei Verbindung des Sauerstoffs und Chlors mit Metallen und anderen brennbaren Körpern, des Iods, Schwefels und Phosphors mit mehreren Metallen; ferner bei Verbindung stärkerer Säuren mit stärkeren salzfähigen Grundlagen, und bei Verbindung stärkerer Säuren und stärkerer salzfähiger Grundlagen mit Wasser, kurz da, wo die Verbindung durch eine gröſsere Affinität hervorgebracht wird, und wo die Körper eine entgegengesetztere chemische Natur haben.

Zur Messung der Wärmemenge, welche bei diesen Verbindungen frei wird, bedient man sich entweder des Calorimeters oder

des Rumford'schen Apparats, wo man die Dämpfe des verbrennenden Körpers in einer Schlangenröhre durch Wasser leitet, und die Temperaturerhöhung desselben bemerkt.

1 ℔ brennb. Substanz	verzehrt beim Verbrennen Sauerstoff	und schmelzt Eis auf 0° nach Crawford,	Lavoisier,	Dalton,	Rumford,	Clem. u. Desorm.	Desprets
	℔.	℔.	℔.	℔.	℔.	℔.	℔.
Wasserstoffgas	8	480	285	320	»	»	315,2
Holzkohle	2,67	69	96,5	40	71	93,5	
Weifsgeglühte Zuckerkohle	»	»	»	»	»	»	104,2
Oelerzeugendes Gas	3,4	»	»	88	»	»	
Kohlenwasserstoffgas	4	»	»	85	»	»	
Kohlenoxydgas	0,57	»	»	25	»	»	
Phosphor	1,25	»	100	60	»	»	
Schwefel	1	»	»	20	»	»	
Alkohol	2,4	»	»	58	90	»	
Schwefeläther	2,8	»	»	62	107	»	
Terpenthinöl	»	»	»	60	»	»	
Steinöl	3,3	»	»	»	97,8	»	
Campher	»	»	»	70	»	»	
Baumöl	»	89	148	104	120,6	»	
Rüböl	»	»	»	»	124	»	
Talg	»	»	»	104	111,6	»	
Wachs	»	97	133	104	126,3	»	
Federharz	»	»	»	42	»	»	
Holz	»	»	»	»	39,6 b. 46,4*)	30	
Steinkohle	»	»	»	»	»	61 b. 75	
Torf	»	»	»	»	»	16 b. 23	

Legt man die Versuche von Desprets zu Grunde, so schmelzt 1 ℔ Sauerstoff bei seiner Verbindung mit der erforderlichen Menge von Wasserstoff 39,4 ℔ Eis (8 : 315,2 = 1 : 39,4), und bei seiner Verbindung mit Kohle 39,9 ℔ (2,67 : 104,2 = 1 : 39,9). Dagegen schmelzt nach Dalton 1 ℔ Sauerstoff bei seiner Verbindung mit ölerzeugendem Gas 25,9, mit Kohlenwasserstoffgas 21,2, mit Kohlenoxydgas 43,9 und (nach Dalton und Lavoisier im Mittel) mit Phosphor 64,0 ℔ Eis. Nach Davy's ungefähren Versuchen (*Schw.* 20, 14) soll sogar eine gewisse Menge Sauerstoff, welche bei ihrer Verbindung mit Kohlenoxydgas eine Wärme gleich 1 entwickelt, mit hydrothionsaurem Gas 1,12, mit ölerzeugendem Gas 1,6 und mit Wasserstoffgas 4,3 Wärme entwickeln. Aus diesem und aus anderen Gründen ist das von Welter (*Ann. Chim. Phys.* 19, 415 u. 27, 223) ausgesprochene Gesetz, nach welchem dieselbe Menge Sauerstoff gleichviel Wärme entwickeln soll, er verbinde sich mit dieser oder jener brennbaren Substanz, noch sehr zweifelhaft.

*) Die ausführlicheren Versuche Rumford's über die Wärme, die verschiedene Holzarten geben, s. bei *Holzfaser*.

Die bei diesen Verbindungen, deren einige als Verbrennungen unterschieden werden, entbundene Wärme kann aus 4 Quellen herrühren:

a. Daher, daſs die Wärmecapacität der Verbindung geringer ist, als das Mittel der Wärmecapacität der sich verbindenden Stoffe; in den meisten Fällen findet dieses wirklich statt, in andern verhält es sich aber gerade umgekehrt, und es müſste Kälte entstehen, wenn man die veränderte Wärmecapacität als die einzige oder nur als die vorzüglichste Ursache der Wärmeerzeugung ansehen wollte.

So verbindet sich 1 ℔ Wasserstoffgas von 3,293 specifischer Wärme unter der gröſsten Wärmeentwicklung mit 8 ℔ Sauerstoffgas von 0,236 specifischer Wärme zu 9 ℔ Wasser von 1,000 specifischer Wärme, während die Rechnung $\left(\frac{3,293 + 8 \cdot 0,236}{9}\right)$ 0,576 als Mittel der beiden Capacitäten giebt. Hätte also das Wasser die Capacität von 0,576, so würde die in dem Sauerstoffgas und Wasserstoffgas vorhanden gewesene freie Wärme gerade hinreichen, um das gebildete Wasser auf dieselbe Temperatur zu bringen, auf welcher sich die beiden Gase befanden; da hingegen die wirkliche Capacität des Wassers 1,000 beträgt, so ist die freie Wärme der Gase hierzu lange nicht hinreichend; und, wenn nicht durch andere Ursachen bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff Wärme entwickelt worden wäre, so müſste das erzeugte Wasser bei weitem kälter seyn, als die beiden Gase vor ihrer Verbindung waren. Auf dieselbe Weise verhalten sich die Verbindungen des Zinks, Bleis und Kupfers mit Sauerstoff, und ohne Zweifel noch viele andere Verbindungen.

b. Die entwickelte Wärme kann ausgeschiedene Flüssigkeitswärme seyn, wenn bei der Verbindung elastisch-flüssige oder liquide Körper in den liquiden oder festen Zustand übergehen. Doch lassen sich hieraus die bei Verbrennungen und anderen Verbindungen stattfindenden lebhafteren Wärmeentwicklungen keineswegs genügend erklären; denn die Flüssigkeitswärme der Gasarten und liquiden Körper ist im Verhältniſs zu solchen Wärmeentwicklungen gering anzuschlagen; auch findet in sehr vielen Fällen während der Verbindung durchaus keine Verdichtung statt; z. B. beim Verbrennen der Kohle, des Schwefels in Sauerstoffgas, des Wasserstoffgases in Chlorgas; oder es entstehen sogar unter groſser

Wärmeerzeugung aus festen Körpern gasige Producte, z. B. beim Verpuffen von Salpeter mit Kohle u. s. w.

c. Die ausgeschiedene Wärme könnte eine von der Flüssigkeitswärme verschiedene, keinen besondern Aggregationszustand veranlassende, noch inniger chemisch gebundene Wärme seyn, welche frei wird, wenn der wägbare Stoff mit einem andern in Verbindung tritt.

d. Die Wärme wird erst zusammengesetzt aus der positiven Elektricität des einen und der negativen des andern Körpers. s. *S.* 74 u. 80.

Entweder muſs man die unter c oder die unter d angeführte Ursache annehmen, um sich die bei Verbindungen wägbarer Stoffe stattfindende Wärmeentwicklung erklären zu können. vgl. das beim Sauerstoff über die Verbrennungstheorie Gesagte.

Kälteerzeugungen finden 1. vorzüglich bei einigen von denjenigen chemischen Verbindungen statt, bei welchen feste Stoffe in den tropfbar - flüssigen Zustand übergehen, und welche zugleich durch schwache Affinitäten hervorgebracht werden, wo die bei der Verbindung vielleicht frei werdende Wärme lange nicht hinreichend ist, um den aufzulösenden Körper flüssig zu machen, also noch mehr Wärme als Flüssigkeitswärme verschluckt und latent werden muſs; z. B. beim Auflösen verschiedener Salze in Wasser und in verdünnten Säuren, und vorzüglich beim Zusammenbringen dieser Salze und einiger Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, mit Eis oder Schnee, während dieselben Säuren mit Wasser Erhitzung bewirken. *Kältemischungen.*

Diejenigen dieser Stoffe, welche Krystallisationswasser aufzunehmen fähig sind, dürfen desselben nicht beraubt seyn, sonst erregen sie mit Wasser Wärme, statt Kälte. — Je feiner die Stoffe gepulvert sind, je schneller und in je gröſserer Masse sie gemischt werden, und ein je schlechterer Wärmeleiter das Mischungsgefäſs ist, eine um so gröſsere Kälte wird hervorgebracht. — Um die höchsten Kältegrade hervorzubringen, erkältet man die zu einer Kältemischung gehörenden Substanzen vor dem Mischen in einer andern Kältemischung. — Hierbei ist zu berücksichtigen, daſs die Auflösung von Kochsalz in Wasser bei ungefähr — 20° vollständig gefriert, also Kochsalz und Schnee, bis zu diesem Punct erkältet, nicht mehr auf einander einwirken, während dieser Punct bei salz-

saurem Kalk und Schnee erst bei — 60, und bei verdünnter Schwefelsäure und Schnee noch viel tiefer liegt, daher durch dieses Gemisch, nachdem es zuvor hinlänglich erkältet ist, die höchsten Kältegrade bewirkt werden können. MURRAY. — Die gröfste, von HUTTON (*Gilb.* 46, 119) durch ein seit bereits 13 Jahren verschwiegenes Verfahren hervorgebrachte Kälte beträgt, wenn es keine Erdichtung ist, — 79°.

1 Theil Wasser bringt beim Auflösen von 1 Theil salpetersaurem Ammoniak eine Temperaturerniedrigung von + 10° auf — 15,5° zuwege; — mit $^5/_{16}$ Salmiak und $^5/_{16}$ Salpeter von + 10 auf — 12°; — mit 1 salpetersaurem Ammoniak und 1 kohlensaurem Natron von + 10 auf — 13,8°; mit 0,3 Salmiak, 0,1 Salpeter und 0,6 Chlorkalium von + 25° auf — 6°; — mit $^5/_{16}$ Salmiak, $^5/_{16}$ Salpeter und $^8/_{16}$ Glaubersalz von + 10 auf — 15,5°; — auch erzeugt 1 Theil Wasser beträchtliche Kälte mit $^1/_2$ Salmiak, $^1/_2$ Salpeter und $^3/_4$ Glaubersalz; oder mit $^9/_{40}$ Salmiak, $^{10}/_{40}$ Salpeter und $^{16}/_{40}$ Glaubersalz.

1 Theil eines Gemisches von 50 Vitriolöl und 55 Wasser erkältet sich mit 1 $^1/_4$ Theil Glaubersalz von + 10 auf — 8°. — 1 Theil verdünnte Salzsäure mit 1 $^3/_5$ Glaubersalz von + 10° auf — 17,8°. — 1 Theil verdünnte Salpetersäure giebt folgende Erkältungen: mit 1 Salmiak, $^1/_2$ Salpeter, 1$^1/_2$ Glaubersalz von + 10 auf — 12; — mit 1 $^1/_4$ salpetersaurem Ammoniak und 1 $^1/_2$ Glaubersalz von + 10 auf — 10°; — mit 1$^1/_2$ salpetersaurem Ammoniak und 2 $^1/_4$ phosphorsaurem Natron von + 10 auf — 6°; — mit 2 $^1/_4$ phosphorsaurem Natron von + 10 auf — 11°; — und mit 1 $^1/_2$ Glaubersalz von + 10 auf — 16°.

1 Theil Schnee oder zerstofsenes Eis bringt folgende Kältegrade hervor: Mit $^1/_3$ verdünnter Schwefelsäure (4 Vitriolöl auf 1 Wasser) von 0 auf — 32,5°; — mit 1 verdünnter Schwefelsäure von — 7 auf — 51° (auch durch das krystallisirte Gemisch von 49 Vitriolöl und 9 Wasser erhielt ich mit Schnee bedeutende Kältegrade); — mit $^1/_2$ verdünnter Salpetersäure von — 23 auf — 49°; — mit 1 verdünnter Salpetersäure von — 17,8 auf — 43°; — mit 1 $^1/_3$ krystallisirtem Kali von 0 auf — 28°; — mit $^1/_2$ Kochsalz von — 17,8 auf — 20,5°; — mit 1 Kochsalz von 0 auf — 17,8°; — mit $^5/_{12}$ Kochsalz und $^5/_{12}$ salpetersaurem Ammoniak von — 27,8 auf — 31,7°; — mit $^1/_2$ salzsaurem Kalk von — 9 auf — 42,5°; — mit 1 $^1/_3$ salzsaurem Kalk von 0 auf — 49°; — mit 1 $^1/_2$ salzsaurem Kalk von 0 auf — 27,8° und von — 7 auf — 47°; — mit 2 salzsaurem Kalk von — 17,8 auf — 54,4° und mit 3 salzsaurem Kalk von — 40 auf — 58°; — mit Weingeist von 0 auf — 10° und mehr; und zwar bewirkt der wasserhaltige Weingeist eine stärkere Erkältung mit Schnee, als der wasserfreie.

ORIOLI (*Nuov. Collez. di Op. scient.* 1823, 104; auch *Ferussac Bull. des Sc. math. phys. et chim.* 1825, 117) erhielt beim

Vermischen des festen Bleiamalgams mit dem festen Wismuthamalgam, welche dabei flüssig werden, eine Erkältung von 22°. Nach Döbereiner (*Schw.* 42, 182; auch *Kastn. Arch.* 3, 90) erkälten sich 616 Bleiamalgam (aus 412 Blei und 404 Quecksilber bestehend) mit 688 Wismuthamalgam (aus 284 Wismuth auf 404 Quecksilber bestehend) von + 20° auf — 1°; fügt man hierzu noch 808 Quecksilber, so sinkt die Temperatur auf — 8°. Löst man ein verkleinertes Gemeng von 118 Zinn, 207 Blei und 284 Wismuth in 1616 Quecksilber, so sinkt die Temperatur von + 17,5 auf — 10°.

2. Selten vereinigen sich 2 Flüssigkeiten unter Erkältung, wobei oft selbst Verdichtung eintritt. Dieser Fall ist wahrscheinlich aus der gröſsern specifischen Wärme des Gemisches erklärbar. So entsteht beim Mischen von 44 Theilen einer concentrirten wässerigen Lösung des salpetersauren Ammoniaks, deren specifisches Gewicht = 1,302, mit 34 Theilen Wasser von 16° C. eine Erkältung von 5°, und das Gemisch hat ein spec. Gewicht von 1,159, während die mittlere Dichtigkeit 1,151 beträgt. Aehnlich verhalten sich viele andere Salzauflösungen beim Vermischen mit Wasser, nur ist die Erkältung geringer. Gay-Lussac.

2. *Entwicklung oder Verschluckung von Wärme aus mechanischen Ursachen.*

A. *Wärmeentwicklung, Adhäsions-Erscheinungen begleitend.*

Wenn sich in verkleinerte feste Körper mittelst der Haarröhrchen-Anziehung irgend eine tropfbare Flüssigkeit hineinzieht, welche damit keine chemische Verbindung einzugehen vermag, so erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche bei unorganischen festen Körpern $^1/_5$ bis $^1/_2$°, bei den organischen dagegen, vielleicht, weil sie poroser sind und daher mehr Oberfläche darbieten, 1 bis 10° beträgt. Pouillet.

Die Versuche wurden von Pouillet angestellt mit Wasser, Weingeist, Essignaphtha und Oel; die festen nicht organischen Körper, in welche er diese Flüssigkeiten dringen lieſs, waren die Feile vieler Metalle, das Pulver von Schwefel, Glas, Porcellan, Thon, verschiedenen Erden und schweren Metalloxyden; und die organischen waren Kohle, Sägespäne, Baumwolle, Papier, Wurzeln, Samenkörner, Mehl, Haare, Wolle, thierische Häute u. s. f.

B. *Wärmeentwicklung, durch mechanische Aenderung der Dichtigkeit der Körper veranlaſst.*

Jede mechanische Zusammendrückung, Verdichtung eines Körpers ist, ohne daſs dabei Aenderung des Aggrega-

tionszustandes statt zu finden braucht, mit Wärmeentwicklung, jede Ausdehnung desselben, wieder, ohne daſs gerade sein Aggregationszustand verändert wird, mit Wärmeverschluckung verbunden. Dieses zeigt sich bei den festen Körpern und den elastischen Flüssigkeiten, während es bei den nur sehr wenig compressiblen tropfbaren Flüssigkeiten noch nicht beobachtet ist. Die Wärmeentwicklung durch Zusammendrücken läſst sich wohl vorzüglich aus der durch Verdichtung verminderten, die Erkältung durch Ausdehnung aus der dadurch vergröſserten Wärmecapacität erklären, um so mehr, da die Wärmeentwicklung mit dem Grade der Verdichtung in einem geraden Verhältnisse steht. Jedoch ist sie bei einigen festen Körpern so beträchtlich, daſs sie zum Theil aus einer der (*S.* 151) unter c und d angeführten Ursachen auf irgend eine Weise abgeleitet werden möchte.

Luft, rasch zusammengedrückt, entwickelt eine beträchtliche, die Entzündung des Feuerschwamms bewirkende Hitze (*Compressions-Feuerzeug*); die groſse Erkältung bei ihrer raschen Ausdehnung verräth vorzüglich das sehr empfindliche Breguet'sche Thermoskop. — Metalle werden durch Hämmern heiſs, selbst glühend, unter Vergröſserung des specifischen Gewichts. Beim Prägen von Münzen ist die durch den ersten Schlag bewirkte Wärmeentwicklung gröſser, als die durch den zweiten und dritten bewirkte, so wie auch die Verdichtung beim ersten Schlage am meisten beträgt; Kupfermünzen erhitzen sich dabei mehr als Gold- und Silbermünzen, so wie auch das spec. Gewicht der erstern am meisten zunimmt. Berthollet, Pictet, Biot. Beim Bohren der Kanonen mit eisernen Bohrern entwickelt sich beträchtliche Hitze, es finde in Luft, verdünnter Luft oder Wasser statt. Rumford. Zerreiſst man eine Eisenstange durch angehängte Gewichte, so verlängert sie sich vor dem Reiſsen beträchtlich und wird dabei sehr heiſs. Barlow (*Thoms. Ann.* 10, 311) Glas, rasch an Sandstein gerieben, giebt glühende, Schieſspulver entzündende Splitter, Wedgwood; Metalle, an Metallen, an Holz oder Baumwolle gerieben, erhitzen sich verschieden stark, Pictet. Holz an Holz gerieben, entzündet sich.

III. Einwirkung der Wärme auf die chemischen Verbindungen und Trennungen der wägbaren Stoffe.

Der Einfluſs der Wärme auf die chemischen Verbindungen wägbarer Stoffe, wo sie theils als Flüssigkeitsprincip, theils auf eine unbekannte Weise wirkt, ist betrachtet *S.* 26 u. 27.

Von der durch die Wärme bewirkten Trennung wägbarer Stoffe war bereits die Rede *S.* 49, 50 u. 55.

Anmerkung 1. Davy, welcher die Materialität der Wärme bezweifelt, sucht den Unterschied zwischen einem wärmern und kältern Körper darin, daſs sich die Atome des ersteren in gröſseren Schwingungen befinden, daher die Ausdehnung.

Anmerkung 2. Irvine und Dalton machen keinen Unterschied zwischen freier und gebundener Wärme. Häuft sich freie Wärme in einem festen Körper bis zu einem gewissen Puncte an, so führt sie ihn in den flüssigen Zustand über; weil mit dieser Veränderung der Form nach ihrer Meinung Zunahme der Capacität für Wärme gegeben ist, so muſs Wärmeverschluckung statt finden. Sie erklären daher alle Wärmeentwicklungen und Verschluckungen bei chemischen oder mechanischen Veränderungen wägbarer Stoffe bloſs aus der veränderten Capacität. Nach diesen Voraussetzungen suchen sie das sogenannte *Zero*, den *absoluten Nullpunct der Temperatur* zu finden, oder die in den Stoffen enthaltene absolute Wärmemenge. Da z. B. die specifische Wärme des Eises nach Kirwan 0,9 von der des Wassers ist, und das Eis, indem es Wasser wird, 75° Wärme verschluckt, so entsprechen diese 75° Wärme einem Zehntel der ganzen im Wasser befindlichen Wärmemenge, und das Zero der Temperatur vom Wasser auf 0° müſste bei — 750° liegen. Eben so berechcen sie das Zero aus der beim Mischen zweier Stoffe freiwerdenden Wärme und der Wärmecapacität des erhaltenen Gemisches. — Allein gerade die so sehr abweichenden Resultate dieser Berechnungen je nach der Natur der untersuchten Materien, wo das Zero nach Dalton's Versuchen zwischen — 6130 und — 2390, nach einem Versuche von Lavoisier u. Laplace dagegen gar über die Rothglühhitze fällt, sind die besten Beweise gegen die Verwerfung einer gebundenen Wärme *). Eben so widerlegend ist der Umstand, daſs die specifische Wärme des Wasserdampfs geringer ist, als die des Wassers; bei Verwandlung des Wassers in Dampf müſste daher Wärme frei werden, wenn es keine gebundene Wärme gäbe.

Clement u. Desormes setzen das absolute Null bei — 266,6°C. theils auf eine minder annehmbare Hypothese hinsichtlich der im luftleeren Raume enthaltenen Wärme, theils auf folgende Betrachtung gestützt: Luft bei 0° dehnt sich durch jeden Grad C. hinzugefügter Wärme um $^{375}/_{100000}$ oder $^{1}/_{266,6}$ aus, und zieht sich für jeden Grad Wärme, welchen man ihr entzieht, um $^{1}/_{266,6}$ zusammen. Ist dieses Gesetz bei jeder Temperatur gültig, so muſs die Gränze der Umfangsverminderung bei — 266,6° statt haben, es

*) Vgl. Thomson System der Chemie übers. von Wolff 1, 518. s. auch die *S.* 150 angeführten Beispiele.

kann unterhalb dieses Punctes keine weitere Verkleinerung statt finden, und also auch keine weitere Wärmeentziehung. Oder: Fügt man zu Luft auf 0° 266,6° Wärme, so verdoppelt sich ihr Umfang; obigem Gesetz zufolge muſs die Luft bei verdoppeltem Umfange doppelt so viel Wärme enthalten, als bei 0°, also enthält sie bei 0° C. 266,6° Wärme über den absoluten Nullpunct.

Drittes Kapitel.

Elektricität.

SINGER Elemente der Elektricität und der Elektrochemie übers. v. C. H. MÜLLER. Breslau 1819.
HISINGER u. BERZELIUS über die Wirkung der elektrischen Säule auf Salze und ihre Basen. *Gilb.* 27, 270.
HISINGER über die Wirkung der elektrischen Säule auf thierische und vegetabilische Substanzen. *Gilb.* 27, 304.
GAHN u. HISINGER Versuche, durch die Funken einer gewöhnlichen Elektrisirmaschine das Wasser zu zerlegen. *Gilb.* 27, 311.
BERZELIUS elektrische Versuche mit gefärbten Papieren. *Gilb.* 27, 316.
— Theorie der elektrischen Säule. *N. Gehl.* 3, 177.
WOLLASTON sur la production de l'electricité et sur son action chimique. *Ann. Chim. Phys.* 16, 45.
PFAFF über das Verhalten feuchter Leiter in der elektrischen Säule. *N. Gehl.* 5, 82.
H. DAVY über einige chemische Wirkungen der Elektricität. *N. Gehl.* 5, 1, auch *Gilb.* 28, 1 u. 162.
DAVY über Elektricität im luftleeren Raume. *Phil. Transact.* 1822, 64.
BRANDE elektrisch-chemische Erscheinungen. *Gilb.* 52, 372.
PORRET courious galvanic experiments. *Thoms. Ann.* 8, 74, auch *Gilb.* 66, 272.
BREWSTER über Krystallelektricität. *Edinb. J. of Sc.* 1, 208, auch *Pogg.* 2, 297 u. *Schw.* 43, 87.
HAUY über Elektricität durch Druck und Reibung. *Ann. Chim. Phys.* 5, 95 (auch *Schw.* 20, 383); — *Ann. Chim. Phys.* 8, 383 (auch *Schw.* 25, 135); und *J. Phys.* 89, 455.
BECQUEREL über Elektricität durch Druck, durch Berührung, durch Erwärmung, durch Haarröhrchen-Anziehung und durch chemische Wirkung. *Ann. Chim. Phys.* 22, 5; 23, 135 (auch *Schw.* 39, 488); 23, 152; 23, 244 (auch *Schw.* 40, 385); 24, 203; 24, 337 (auch *Schw.* 40, 408); 25, 405 (auch *Schw.* 43, 71 und *Pogg.* 2, 169); 26, 176 (auch *Schw.* 44, 153 und *Pogg* 2, 180); 27, 5 (auch *Pogg.* 2, 191); 27, 14 (auch *Pogg.* 2, 202); 28, 19 u. 27.
SEEBECK thermo-elektro-magnetische Versuche. *Gilb.* 63, 115 u. 430.
CUMMING über Elektricität durch Erwärmung. *Phill. Ann.* 5, 427 und 6, 177 u. 321; auch *Schw.* 40, 312 u. 317.

v. Yelin thermo-elektro-magnetische Versuche. *Gilb.* 63, 36.
— neue elektro-magnetische Versuche. München 1823.
Zamboni über die trockene Voltaische Säule. *Gilb.* 60, 151.
— über Säulen aus 2 Elementen. *Gilb.* 60, 162.
Erman über Säulen aus 2 Elementen. *Gilb.* 64, 45.
Schübler über die Zambonische Säule. *Schw.* 16, 111.
Jäger über die Zambonische Säule. *Gilb.* 62, 227.
Hare über seinen Calorimotor und Deflagrator. *Thoms. Ann.* 14, 176, auch *Schw.* 26, 313. — Ferner: *Phill. Ann.* 1, 329; 2, 328 und 4, 119.
G. Bischof über die Voltaische Säule. *Kastn. Arch.* 4, 13.
Pouillet über Elektricität durch Verdampfen. *Bull. Philom.* 1825, 100.
Grotthuss über Elektrochemie. *Gilb.* 61, 60.
— über die Zersetzung des Wassers. *Ann. Chim.* 58, 54; auch in s. *phys. chemischen Forschungen* 115.
— über den Einfluſs der galvanischen Elektricität auf Metallvegetationen. *Ann. Chim.* 63, 5, auch in s. *phys. chem. Forsch.* 126.
— über die Wirkung der galvanischen Elektricität durch eine Glasspalte. *Schw.* 28, 315.
Heinr. Rose über die Theorie der Metallreductionen. In *Grotthuſs phys. chem. Forsch.* 139.
Fischer über Metallpräcipitationen. *Gilb.* 72, 289.
Desprets über Metallreduction. *Bull. Philom.* 1822, auch *Gilb.* 72, 308.
De la Rive sur le passage de l'electricité voltaique à travers les conducteurs liquides. *Ann. Chim. Phys.* 28, 190.

Unter Elektricität werden bald, nach der *Dufay'schen* oder *Symmer'schen dualistischen* Theorie, 2 sich in ihren Eigenschaften höchst analoge und doch in ihren Verhältnissen zu einander gerade entgegengesetzte unwägbare Flüssigkeiten verstanden, bald, nach der *Franklin'schen* Theorie, nur eine einzige, deren relativer Ueberschuſs oder Mangel die Erscheinungen von *positiver* und *negativer Elektricität* hervorbringt *).

*) Die dualistische Ansicht ist nicht nur für die chemische Betrachtung der elektrischen Erscheinungen zulässiger, sondern es läſst sich auch durch dieselbe die Vertheilung der Elektricität viel genügender erklären. Denn wie kann man sich bei der Annahme der Franklin'schen Theorie eine deutliche Vorstellung davon machen, daſs in einem Körper, dem Elektricität mangelt, und der sich in der Nähe eines solchen befindet, der Ueberfluſs daran hat, da wo er dem letztern am nächsten sich befindet, ein noch gröſserer Mangel eintritt, und an der abgekehrten Seite ein Ueberfluſs? Bei der Annäherung eines kalten und eines heiſsen Körpers nehmen wir keine der elektrischen Vertheilung ähnliche Erscheinung wahr.

Eigenschaften.

1. Die beiden Elektricitäten sind unwägbar.

2. Sie verbreiten sich mit gröfster Schnelligkeit und gleichförmig durch diejenigen Räume, welche für sie durchgänglich sind.

Zu den guten *Leitern* der Elektricität gehören Metalle, Kohle und einigermaafsen der luftleere Raum.

Unvollkommene Leiter, oder *Halbleiter* sind Wasser, wässrige Säuren, Alkalien und Salzlösungen (die im Durchschnitt um so besser leiten, je concentrirter sie sind), feuchte organische Körper; sehr unvollkommen leiten Aether und Weingeist. Setzt man das leitende Vermögen des reinen Wassers = 1000, so hat Bleizuckerlösung (1,132 spec. Gew.) 1560; Kochsalzlösung (1,166 spec. Gew.) 1672; wässriges Kali (1,172 spec Gew.) 1709; Vitriolöl 1737; Salmiaklösung (1,064 spec. Gew) 1972; wässriges Ammoniak (0,936 spec. Gew.) 2177; Salpetersäure (1,236 spec. Gew.) 2283; Essigsäure (1,024 spec. Gew.) 2398 und Salzsäure (1,126 spec. Gew.) 2464. Förstemann (*Kastn. Arch.* 4, 82).

Die *Nichtleiter, Isolatoren,* wie Diamant, Phosphor, Schwefel, Selen, Iod, Glas, viele Metalloxyde und Chlormetalle, Harz, Oel, trockene Pflanzenfaser, Faden, Seide, Haare, gemeine Luft und andere Gase u. s. w., nehmen zwar die Elektricitäten an ihrer Oberfläche auf und halten sie daselbst sehr fest, lassen sie aber nicht weit eindringen.

Ein ringsum mit Nichtleitern umgebener leitender Körper wird *isolirt* genannt.

Ueber Methoden, die Leitungsfähigkeit der Körper zu finden, s. Wollaston (*Phil. Transact.* 1823, 1, 20); Rousseau (*Ann. Chim. Phys.* 25, 373).

3. Sie lassen sich in jedem Körper, er sey Leiter oder Nichtleiter, in verschieden grofser Menge anhäufen.

Die in einem Körper angehäufte El. kann, als durch Adhäsion lose gebunden betrachtet werden. Hierbei zeigt sich der Unterschied, dafs die Leiter die in ihnen angehäufte El. fast augenblicklich verlieren, so wie sie durch einen andern Leiter mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt werden, die Nichtleiter, als gleichsam mit gröfserer Adhäsion begabt, nur langsam und unvollständig.

Je mehr El. in irgend einem Körper angehäuft ist (entweder im Verhältnifs zu seiner Masse oder zu seiner Oberfläche), desto gröfseres Bestreben besitzt sie, denselben, vermöge ihres Gleichgewichtsbestrebens und ihrer Affinität zur entgegengesetzten El., zu verlassen, oder desto gröfser ist die *elektrische Spannung*.

Chemische Verhältnisse.

I. Verhältnisse der beiden Elektricitäten gegen einander.

Die beiden Elektricitäten sind mit einer sehr groſsen Affinität gegen einander begabt; sie äuſsern ein sehr groſses Bestreben sich zu vereinigen. Aus ihrer Vereinigung entspringt die *ruhende Elektricität*, welche, der elektrochemischen Ansicht gemäſs, nichts anders ist, als Licht und Wärme.

Durch verschiedene Veranlassungen wird die in allen Körpern enthaltene ruhende Elektricität wieder zerlegt, so daſs die positive und negative Elektricität wieder für sich frei werden.

1. Verbindung der beiden Elektricitäten mit einander.

Nähert man einem Körper, in welchem positive El. angehäuft ist, einen andern, mit negativer El. beladenen, so erfolgt Verbindung derselben und zwar, wenn beide Elektricitäten im entsprechenden Verhältnisse vorhanden waren, so, daſs beide Körper nicht mehr elektrisch erschienen. Bei dieser Vereinigung entsteht Licht und Wärme.

Das Bestreben der beiden Elektricitäten, sich zu vereinigen, äuſsert sich, wenn die 2 Körper, in welchen sie sich befinden, beweglich sind, durch eine Annäherung dieser Körper; oder: entgegengesetzt elektrisirte Körper ziehen einander an.

Sind die 2 Körper durch eine dünne Schicht eines Nichtleiters getrennt, so durchbrechen die 2 Elektricitäten denselben, wofern sie hinreichende Spannung besitzen, und es zeigt sich ein von einem Knall begleiteter Funken. Ist der Nichtleiter fest, wie Glas, so wird er durchbohrt; dasselbe erfolgt sogar mit Halbleitern und guten Leitern, wie mit einem Kartenblatt oder Stanniol, wenn sie sich, mit Luft umgeben, in einer dünnen Schicht zwischen den 2 entgegengesetzt elektrisirten Leitern befinden; beim Kartenblatt zeigen sich die Ränder des entstandenen Loches sowohl gegen den negativ, als gegen den positiv elektrisch gewesenen Leiter zu aufgeworfen; beim Stanniol zeigen sich nach Moll (*J. Phys.* 90, 396) oft 2 Löcher, nach entgegengesetzten Richtungen hin aufgerissen, wie wenn sich die negative El. einen andern Durchgang gebahnt hätte, als die positive.

Das Licht des Funkens ist verschieden gefärbt, theils je nach der verschiedenen Dichte des elastischen Mediums, theils je nach

der Natur desselben. Davy (*Ann. Chim. Phys.* 20, 168); Grotthuss (*Schw.* 14, 163).

Erfolgt die Verbindung der 2 entgegengesetzten Elektricitäten mittelst eines mit beiden Körpern in Berührung gebrachten Leiters, so wird dieser heiſs bis zum lebhaftesten Glühen und Schmelzen. Platindrath und Eisendrath schmelzen im Kreise starker Voltaischer Säulen; umgiebt man den Drath mit Wasser, so kömmt dieses ins Kochen. Kohle, die Pole von Hare's Deflagrator verbindend, strahlt so viel Licht aus, wie 1600 Kerzenflammen.

Ist der verbindende Körper ein Leiter, geht seine Richtung von Nord nach Süd, und befindet sich in seiner Nähe, parallel mit ihm, eine Magnetnadel, so verändert diese ihre Richtung, selbst wenn die in dem Leiter sich vereinigenden Elektricitäten eine sehr geringe Spannung haben, wenn nur ihre Menge hinreichend groſs ist. Tritt die positive El. in das nördliche Ende des Leiters, in welchem sich die beiden Elektricitäten vereinigen, und die negative in sein südliches Ende, und befindet sich die Magnetnadel über dem Leiter, so wendet sich ihr Nordpol nach Ost; ist sie unter ihm, nach West; steht die Nadel in gleicher Höhe mit dem Leiter auf seiner westlichen Seite, so geht ihr Nordpol in die Höhe, während sich derselbe nach unten neigt, wenn sich die Nadel auf der östlichen Seite des Leiters befindet. Dieses ist das Wesentlichste der von Oerstedt (*Gilb.* 66, 291; auch *Schw.* 29, 275) entdeckten *elektro-magnetischen* Erscheinungen.

2. *Zersetzung der ruhenden Elektricität in ihre 2 entgegengesetzten Arten; Elektricitätsentwicklung.*

A. Elektricität durch Vertheilung.

Ist ein mit der einen El., z. B. mit der positiven beladener Leiter von einem andern, welcher nur ruhende El. enthält, durch einen Nichtleiter, wie durch Luft, Glas, Firniſs u. s. w. getrennt, so bewirkt das Bestreben der positiven El. des ersten Leiters, sich mit negativer zu vereinigen, daſs sich ein Theil der ruhenden El. des zweiten Leiters in seine 2 Bestandtheile trennt, von welchen die negative El. sich in denjenigen Theil des zweiten Leiters begiebt, welcher dem ersten am nächsten liegt, während in den entfernteren Theilen die positive El. frei erscheint.

Weil demnach die eine El. in dem bloſs ruhende El. enthaltenden Körper die entgegengesetzte hervorruft, und sich damit zu verbinden strebt, so ziehen elektrisirte Körper auch solche an, welche bloſs ruhende El. enthalten. Dagegen stoſsen 2 in der Luft

befindliche und leicht bewegliche Körper einander scheinbar ab, weil sie von denjenigen Theilen der Luft angezogen werden, welche noch nichts von ihrer El. enthalten, also am ersten mittelst Vertheilung die entgegengesetzte El. herzugeben vermögen. Dieses ist am meisten bei der aufserhalb der 2 elektrisirten Körper befindlichen Luft der Fall, am wenigsten bei der zwischen sie gelagerten.

Ist die Spannung der positiven El. im ersten Leiter und die dadurch hervorgerufene negative im zweiten hinreichend grofs, so durchbrechen sie den dazwischenliegenden Nichtleiter als ein Funken (sogenannter *einfacher elektrischer Funken*) oder Lichtbüschel und vereinigen sich, und es bleibt jetzt in beiden Leitern positive El. von geringerer Spannung übrig, als dieselbe zuvor im ersten Leiter zeigte.

Verbindet man, ehe diese Vereinigung erfolgt ist, den zweiten Leiter an dem Ende, welches freie positive El. zeigt, mittelst eines andern Leiters mit dem Erdboden, so geht die positive El. in denselben über, und es bleibt die negative El. im zweiten Leiter zurück. Hierauf beruht die Theorie des *Elektrophors*, des *Condensators* und der *Leidner Flasche*.

B. Krystallelektricität.

Mehrere Krystalle zeigen beim Erwärmen an den entgegengesetzten Enden ihrer Krystallaxen die entgegengesetzten Elektricitäten, und zwar zeigt sich wenigstens beim Turmalin, dafs dasjenige Ende, welches beim Erwärmen positiv elektrisch war, beim Abkühlen negativ wird, und umgekehrt.

Aepinus entdeckte die Krystallelektricität des Turmalins, Canton die des Topases, Brard die des Axinits und Hauy die des Boracits, Sphens, Zinkglases und Mesotyps. Brewster nennt als der Krystallelektricität fähige Mesotyparten den Grönländischen, so wie den Skolezit und Mesolith; aufserdem gehören nach ihm zu den krystallelektrischen Körpern noch folgende: Diamant, Schwefel, schwefelsaures Ammoniak, (doppelt?) kohlensaures Kali, chlorsaures Kali, Schwerspath, Cölestin, Kalkspath, Flufsspath, Bittersalz, schwefelsaures Bittererde-Natron, Bergkrystall der Dauphiné, Amethyst, gelber Beryll, Iolith, Diopsid, Vesuvian, Granat, Analcim, Rauschgelb, Bleispath, Eisenvitriol, blausaures Eisenoxydulkali, Sublimat, kleesaures Ammoniak, Weinsäure, Seignettesalz, Citronensäure, Bleizucker und gemeiner Zucker. Am auffallendsten elektrisch wird der Turmalin.

Gehören die Krystalle nicht dem sphäroedrischen Systeme an, so zeigen sich die entgegengesetzten Elektricitäten blofs an den 2 Polen der Hauptaxe. Beim Boracitwürfel dagegen zeigen sich 4

Ecken desselben positiv und die 4 andern negativ elektrisch. Bei vielen dieser der Krystallelektricität fähigen Krystalle zeigen sich am einen Pol mehr und andere Flächen, als am andern; doch ist dieses nicht allgemein der Fall.

Auch Stücke des Turmalins werden beim Erwärmen elektrisch, und sogar sein zartestes Pulver, so dafs dieses beim jedesmaligen Erwärmen unter einander und an die Unterlage anklebt. Selbst Skolezit und Mesolith, durch Erhitzen in Pulver verwandelt, zeigen diese Erscheinung, obgleich sie durch das Erhitzen ihr Krystallwasser verloren haben, also in ihrer Mischung wesentlich geändert sind. Brewster.

Die Ableitung der Krystallelektricität von einem der Voltaischen Säule ähnlichen Bau des Krystalls hat das gegen sich, dafs der Krystall theils eine einfache Materie ist, wie Diamant, Schwefel, theils eine homogene chemische Verbindung, während zu einer Voltaischen Säule eine mechanische Vereinigung heterogener Stoffe erforderlich ist.

C. *Thermo-Elektricität.*

Berühren sich 2 Dräthe desselben Metalls, von denen der eine heifser ist, als der andere, so wird das kalte Stück positiv, das heifse negativ elektrisch. Auch in einem zusammenhängenden Metallstück kann durch dessen ungleiche Erwärmung Elektricität erzeugt werden. Wenn sich 2 Metalle berühren, von denen das eine durch die Berührung positive, das andere, negative El. annehmen würde, und ersteres ist wärmer, als letzteres, sofindet dieses nicht mehr statt. Dessaignes, Seebeck, Becquerel.

Hierher gehört wahrscheinlich auch Schweigger's frühere Entdeckung (*N. Gehl.* 9, 704), nach welcher, wenn man Kupferschalen mit Salzwasser füllt, dieselben abwechselnd durch Messingdrath und durch einen mit Salzwasser getränkten Papierstreifen vereinigt und die erste Schale erhitzt, die zweite nicht, die dritte wieder, die vierte nicht u. s. f., sich bedeutende, zur Wasserzersetzung hinreichende El. entwickelt.

D. *Elektricität durch Reibung; gemeine Elektricität.*

Feste Körper werden durch Aneinanderreiben, zum Theil schon durch Aneinanderdrücken entgegengesetzt elektrisch; homogene Körper zeigen dies vorzüglich nur dann, wenn

ihre Oberflächen verschieden sind, oder wenn sie eine verschiedene Temperatur haben; zwischen heterogenen Körpern ist die Elektricitätsentwicklung beträchtlicher.

Drückt man 2 parallel laufende natürliche oder künstliche Flächen eines Minerals zwischen den Fingern, so wird es an diesen Flächen häufig elektrisch, meist positiv. Kalkspath behält die so hervorgebrachte El. 3 bis 11 Tage, Topas und Flufsspath mehrere Stunden, Glimmer 1 bis 2 Stunden, Bergkrystall kürzer. Talk mufs isolirt werden, wenn er elektrisch werden soll, und Schwerspath und Gyps werden nicht merklich elektrisch. Haüy. Nach Becquerel nimmt eine Korkscheibe positive El. an, wenn sie an eine Scheibe von Federharz, Pomeranzenschale, Retinasphalt, Steinkohle, Bernstein, Zink, Kupfer, Silber, Cyanit oder erhitztem Doppelspath gedrückt wird; während diese Materien negativ elektrisch werden. Dagegen wird die Korkscheibe negativ elektrisch mit allen getrockneten thierischen Substanzen, mit Schwerspath, Gyps (welche vom hygrometrischen Wasser durch Trocknen befreit seyn müssen, wenn sie El. zeigen sollen), Flufsspath und nicht erwärmtem Doppelspath, welche sämmtlich dabei positive El. aufnehmen. Zwei gute Leiter, an einander gedrückt, zeigen nach ihrer Trennung keine andere El. als die Berührungselektricität. Zwei gleichartige Körper zeigen sich nach dem Aneinanderdrücken nur dann elektrisch, wenn der eine eine höhere Temperatur besitzt, als der andere, und zwar wird dann immer der wärmere negativ, der kältere positiv (eine thermo-elektrische Erscheinung). Die Stärke der erzeugten El. hängt ab von der Natur und Oberfläche der Materien, von der Stärke des Druckes und von der Schnelligkeit der Trennung. Kork erzeugt mit Kalkspath, wenn hier der Druck auf eine den Blätterdurchgängen parallele Fläche gerichtet ist, mehr El., als mit Schwerspath, mit diesem mehr, als mit geschliffenem Bergkrystall, und mit diesem mehr, als mit Gyps, oder mit einer geschliffenen Fläche des Kalkspaths. Mit der Stärke des Drucks nimmt die Intensität der El. in einem einfachen geraden Verhältnisse zu, so dafs mit Verdoppelung des Druckes auch die Intensität der El. verdoppelt ist. Trennt man endlich die 2 aneinandergedrückten Körper langsam, so haben die beiden Elektricitäten Zeit, sich wieder zu vereinigen, und es bleibt nach der Trennung weit weniger übrig. Die durch den Druck elektrisch gewordenen Körper behalten die El. um so länger, je schlechtere Leiter sie sind.

Von diesen Erscheinungen vermuthet Becquerel, dafs sie mit folgenden von ihm beobachteten aus einerlei Ursache abzuleiten seyen: Reifst man schnell 2 Blättchen eines Glimmerkrystalls aus einander, so zeigt sich nicht blofs Licht, sondern das eine Blättchen ist positiv, das andere negativ elektrisch; auch beim Zerreifsen

11 *

von Talk, getrocknetem, erwärmtem Gyps und einer Spielkarte zeigen sich die von einander gelösten Blätter entgegengesetzt elektrisch. Kömmt die hierbei entwickelte El. von der Aufhebung der Molecular-Anziehung, so findet etwas Aehnliches beim Aneinanderdrücken und nachherigen Trennen statt, und hiermit stimmt überein, daſs die El. um so stärker ist, je stärker der Druck war.

Nach Haüy werden durch Reiben an Wollenzeug positiv elektrisch, und sind zugleich Isolatoren: Diamant, schwefelsaures Kali, Salpeter, Kochsalz, Witherit, Schwerspath, Strontianit, Doppelspath, Arragonit, Apatit, Anhydrit, Gyps, Glauberit, Fluſsspath, Boracit, Bitterspath, Bittersalz, Sapphyr, Spinell, Chrysoberyll, Quarz, Zirkon, Smaragd, Euklas, Topas, Iolith, Cyanit, Chiastolith, Axinit, Turmalin, Granat, Kaneelstein, Vesuvian, Feldspath, Prehnit, Glimmer, Apophyllit, Hornblende, Strahlstein, Tremolith, Augit, Diopsid, Epidot, Nephelin, Mesotyp, Stilbit, Analcim, kurz wahrscheinlich sämmtliche im Mineralreich vorkommende Verbindungen der Erden, Alkalien und Mineralsäuren unter einander, mit Ausnahme des Talkes; ferner Zinkglas, Zinkspath, Zinnstein, Bleispath, Bleivitriol, Sphen und Tungstein; — es werden positiv elektrisch und sind dabei Leiter: Wismuth, Zink, Blei, Kupfer, Messing, Silber und Silberamalgam; — es werden negativ elektrisch, und sind dabei Nichtleiter: Schwefel, Talk, Anatas, Titanschörl, Uranglimmer, Kobaltblüthe, Operment, Blende, Grünbleierz, Gelbbleierz, Rothbleierz, Eisenglanz, Eisenvitriol, Eisenblau, Würfelerz, Rothkupfererz, Malachit (welcher zuweilen positiv wird), Kupferlasur, Pseudomalachit, Kupfervitriol, Dioptas, Kieselmalachit, arseniksaures Kupfer, Zinnober, Quecksilber-Hornerz und Rothgültigerz, Bernstein, Retinasphalt, Erdharz, Honigstein und Anthracit; — es werden negativ elektrisch und sind dabei Leiter: Ilvait, Allanit, Tantalit, Ytterotantalit, Wolfram, Wasserblei, Chromeisenstein, Pechuran, Braunstein, Manganglanz, Kobaltschwärze, Arsenik, Antimon, Grauspieſsglanzerz, Blättertellur, Wismuthglanz, Zinn, Zinnkies, Bleiglanz, Eisen, Graphit, Magneteisenstein, Rotheisenstein, Magnetkies, Wasserkies, Schwefelkies, Arsenikkies, Kupferglas, Kupferkies, Fahlerz, Nickel, Kupfernickel, Spiegelbeleg, Glaserz, Antimonialsilber, Gold, Platin und Palladium. — Bei unvollkommen krystallisirtem Zustande hört oft die Fähigkeit, durch Reiben elektrisch zu werden, so wie oft die isolirende Eigenschaft auf; z. B. Kalkspath und salinischer Marmor; auch hebt mangelnde Glätte der Oberfläche häufig die Isolation auf, und erzeugt beim Reiben statt positiver El. die negative, z. B. bei Quarz.

Ganz trockner kleesaurer Kalk wird schon durch Umrühren mit einem Glas- oder Platinstab in so hohem Maaſse positiv elektrisch, daſs sich das Pulver aus der Schale erhebt. Faraday (*Quart. J. of Sc.* 19, 338). — Hierher gehört auch das Elek-

trischwerden von pulverisirten Körpern, die man durch Siebe von verschiedener Natur laufen läfst.

Läfst man Schwefel, Wachs, Talg, Cacaobutter oder Chokolade nach dem Schmelzen und Calomel nach der Verdampfung, in gläsernen oder metallischen Gefäfsen erstarren, so zeigen sie auf ihrer Oberfläche keine Spur von El.; hingegen starke, oft bis zum Funkenschlagen, auf der mit dem Gefäfse in Berührung gewesenen Fläche (und zwar meistens positive, doch erhielt ich bei Schwefel zuweilen auch negative), während das Glasgefäfs die entgegengesetzte El. in eben so hohem Grade besitzt (vgl. *Crell Ann.* 1786, 1, 325). Auch fand Grotthuss (*Ann. Chim. Phys.* 27, 111), dafs, wenn man Wasser in einer Leidner Flasche gefrieren läfst, dieselbe inwendig schwach positiv, aufsen schwach negativ elektrisch wird, und dafs der umgekehrte Erfolg beim schnellen Aufthauen des Eises eintritt. Diese Erscheinungen suchte man früherhin durch die Annahme zu erklären, in den Flüssigkeiten sey positive El. gebunden, welche beim Uebergang der Körper in den festen Zustand wieder frei werde. Da sich jedoch diese El. nicht auf der Oberfläche des erstarrten Körpers zeigt, sondern blofs da, wo derselbe mit dem Gefäfse in Berührung ist; da nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 8, 159) beim Schmelzen von Metallen in Glasgefäfsen keine negative El. frei wird, was doch erfolgen müfste, wenn sie bei dem Uebergang in den flüssigen Zustand positive El. latent machten, — so ist es angemessener, mit Gay-Lussac anzunehmen, dafs die hier bemerkte El. blofs von der Reibung der sich beim Erkalten anders, als das Gefäfs zusammenziehenden erstarrten Körper an den Gefäfswandungen und von einer dadurch bewirkten theilweisen Losreifsung abzuleiten ist.

Nach Dessaignes's merkwürdigen, aber noch nicht erklärten Versuchen (*J. Phys.* 82, 360 u. 413; 83, 4, 194 u. 415) ist der Grad und die Art von El., welche 2 aneinander geriebene Körper annehmen, aufserdem sehr veränderlich, je nach der Temperatur, dem Druck und dem Feuchtigkeitszustand der Luft.

Nach Wollaston's Ansicht beruht die Reibungselektricität auf Oxydation; denn Glas, an Silber- oder Platinamalgam gerieben, giebt nach ihm keine El., weil diese Amalgame nicht oxydirbar *sind;* es giebt stärkere El. mit Zinkamalgam, als mit Zinnamalgam, weil ersteres oxydirbarer sey, und noch stärkere mit einem Gemisch von beiden, was sich am schnellsten oxydirt. Auch soll nach Wollaston eine Elektrisirmaschine in kohlensaurem Gas keine El. entwickeln, während Davy sowohl in diesem Gas, als im Wasserstoffgas El. erhielt, und zwar in kohlensaurem Gas mehr, als in der gemeinen Luft.

Auf der Elektricitätserregung durch Reibung beruht die *Elektrisirmaschine,* welche die Elektricität in der gröfsten Spannung

liefert, d. h. in der gröfsten Menge auf eine bestimmte Oberfläche angehäuft.

E. Elektricität durch Berührung; galvanische Elektricität; Contact-Elektricität.

Heterogene feste und liquide Körper, in unmittelbarer ruhiger Berührung, nehmen sehr schwache entgegengesetzte Elektricitäten an; die Spannung derselben oder ihr Verhältnifs zur Oberfläche ist desto gröfser, je heterogener die Stoffe sind. Man kann sämmtliche Stoffe in einer Reihe aufführen, wo jedes Glied in Berührung mit dem vorhergehenden positiv, mit dem folgenden negativ elektrisch wird. Derjenige Stoff, der mit allen übrigen positive El. annimmt, ist der *elektropositivste,* der entgegengesetzte der *elektronegativste.*

Nach Davy's Versuchen werden Natronhydrat, Kalk, Strontian, Bittererde, kohlensaures Kali, Borax, Alaun, Phosphorglas, Hydrothionsäure und Schwefel in Berührung mit sämmtlichen Metallen positiv, während diese negativ elektrisch werden; dagegen werden trockene Säuren, wie Kleesäure, mit den genannten Körpern und den Metallen negativ elektrisch, während jene positive El. zeigen. Auch wässriges Kali oder Natron wird nach Becquerel mit Zink, Messing und Platin positiv, während diese Metalle negative El. annehmen; Vitriolöl verhält sich umgekehrt gegen dieselben; wässrige Kochsalzlösung nimmt in Berührung mit Kupfer positive El. an. Die Ordnung der Metalle ist nach Davy, mit dem elektropositivsten angefangen: Zink, Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Platin — Holzkohle. Nach Volta (*N. Gehl.* 2, 557) ist die Ordnung: Zink, in Wasser gelöschte Kohle, Zinnfolie, Blei, Zinn, Antimon, Bronze, Similor, Messing, Kupfer, Platin, Silber, Gold, gemeine Kohle, Graphit, Braunstein, Goldoxyd, Kohle mit Sauerstoffgas gesättigt.

F. Elektricitätsentwicklung durch chemische Veränderungen wägbarer Stoffe.

a. Durch chemische Verbindungen.

Im Augenblick, in welchem sich 2 Stoffe vereinigen, zeigt sich häufig in ihnen eine sehr kleine Menge freier Elektricität; und zwar, wenn ein Stoff a bei der blofsen Berührung mit dem Stoffe b positiv elektrisch wird, so erscheint er während seiner Verbindung mit dem Stoffe b negativ elektrisch; und eben so, nur umgekehrt, verhält sich der Stoff b.

Diese geringen Spannungen lassen sich blofs durch das Bohnenberger'sche Elektroskop oder durch den Schweigger'schen Multiplicator oder andere empfindliche Apparate erkennen, und da oft dieselben Beobachter zu verschiedenen Zeiten entgegengesetzte Resultate erhielten, so darf man dem hier Zusammengestellten noch kein völliges Zutrauen schenken.

Verbrennt man Kohlen an der Luft, so zeigt sich das Gefäfs, in welchem sich die Kohlen befinden, negativ elektrisch. Lavoisier u. Laplace.

Taucht man Kali- oder Natronhydrat in eine tropfbar-flüssige Säure, so nimmt das Alkali negative, die Säure positive El. an, und zwar um so mehr, je gröfser die Affinität des Alkali's zur Säure. Auch bei der Verbinduug einer wässrigen Säure mit einem wässrigen Alkali erlangt die Säure positive, das Alkali negative Elektricität. Becquerel.

Beim Auflösen von Alaunerde, Zinkoxyd und Bleioxyd, im Hydratzustande, in wässrigem Kali sammelt sich die positive El. in den ersteren Substanzen, die negative im Kali, nur ist die Intensität geringer, als bei der Vereinigung des Alkali's mit Säuren. Dem Kali ähnlich verhalten sich wässriges Natron und Ammoniak. Becquerel.

Löst man in Wasser feste Boraxsäure, Kleesäure oder Citronensäure auf, oder läfst man Wasser mit einem Platinschwamm in Berührung treten, welcher mit Salzsäure getränkt ist, so zeigt sich im Wasser positive, in der Säure negative El. Das Gegentheil tritt ein, wenn Wasser mit einem Platinschwamm in Berührung gesetzt wird, welcher Salpetersäure oder Schwefelsäure enthält. — Beim Auflösen von Kali- oder Natron-Hydrat in Wasser, oder auch beim Zusammenbringen des wässrigen Alkali's mit Wasser, bemerkte Becquerel in früheren Versuchen, dafs das Wasser positiv, das Alkali negativ wurde; in spätern, die er für die richtigern hält, erhielt er das entgegengesetzte Resultat. — Beim Auflösen von Salzen in Wasser zeigt sich wenig El., und zwar, beim Auflösen von Glaubersalz oder salzsaurem Baryt in Wasser, negative in dem Salze, positive im Wasser.

Ein Gemisch von 1 Vitriolöl und $^1/_2$ Wasser wird durch Salpetersäure stark negativ und diese positiv; Vitriolöl dagegen wird mit derselben Salpetersäure stark positiv, wobei wahrscheinlich die Wirkung des Vitriolöls auf das Wasser der Salpetersäure ins Spiel kömmt. — Beim Zusammenbringen der Salpetersäure mit wässriger Kleesäure wird erstere positiv, letztere negativ elektrisch. Becquerel.

b. *Durch (zum Theil von neuen Verbindungen begleitete) chemische Trennungen.*

Wenn ein Körper bei seiner chemischen Verbindung mit einem andern sich positiv elektrisch zeigt, so läſst sich vermuthen, daſs er bei seiner Trennung von demselben negative El. annimmt. Doch entsprechen dieser Ansicht noch nicht völlig die bis jetzt erhaltenen Resultate.

Verbrennt man Papier oder Weingeist, so zeigt sich in der Flamme negative, in dem übrigen Papier oder Weingeist positive Elektricität. Becquerel.

Beim Zersetzen des kleesauren Silberoxyds durch Hitze (wobei es unter Zischen in Silber und in kohlensaures Gas zerfällt) wird viel El. frei; kleesaures Quecksilberoxydul, kleesaures Kupferoxydammoniak und Howard's Knallsilber geben unter diesen Umständen sehr wenig Elektricität. Döbereiner (*Gilb.* 67, 332).

Beim Auflösen von Metallen in Säuren (wobei diese entweder das Wasser oder einen Theil der Säure zersetzen, sich durch Aneignung von deren Sauerstoff in Metalloxyde verwandeln, und so mit der übrigen Säure verbinden) zeigt sich meistens positive El. im Metall und negative in der Säure; so bei Auflösung des Kupfers und Zinks in Salpetersäure; dagegen nimmt das Zink bei seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure negative El. an, und die Säure erscheint positiv. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 28, 27; früherhin, ebendas. 26, 176, hatte Becquerel das Gegentheil gefunden).

Taucht man daher die 2 Enden eines Kupferdraths, das eine in starke, das andere in schwache Salpetersäure, oder in Ammoniak, welche beide Flüssigkeiten durch Platin verbunden sind, so geht von ersterem Ende positive El. zum andern über. Taucht man die 2 Enden eines Metalldraths nicht zu gleicher Zeit, sondern nach einander in dasselbe mit einer solchen Säure gefüllte Gefäſs, welche das Metall aufzulösen fähig ist, so geht die positive El. vom zuerst eingetauchten Ende zum zuletzt eingetauchten über, wofern diese Metalle bei ihrer Auflösung in diesen Säuren positive El. annehmen, weil am zuerst eingetauchten Ende die chemische Wirkung am meisten im Gange ist. Man kann deſshalb auch den elektrischen Strom umkehren, wenn man am zuerst eingetauchten Ende die Berührungspuncte mit der Säure vermindert, und am andern Ende vermehrt. Taucht man eine schmale und eine breite Zinkplatte in verdünnte Säure, so wird wiederum die breitere Platte positiv, die schmalere negativ. Mehrere dieser Erscheinungen zeigen sich nach Oerstedt bei concentrirten Säuren umgekehrt, so wie er mehrere Anomalien beobachtete. vgl. Oerstedt (*Schw.* 33, 163), v. Yelin und Becquerel.

Sind Kupfer und Zink durch ein wässriges Alkali oder eine wässrige Säure getrennt, so zeigt sich das Kupfer positiv, das Zink negativ elektrisch. Becquerel.

Schlägt man einen kupfernen Fingerhut platt, befestigt mit Siegellack in die zwischen ihm bleibende Spalte eine Zinkplatte, führt von dieser zum Fingerhut einen Platindrath, der in einer kurzen Strecke äufserst fein ist, und taucht diesen Apparat in verdünnte Schwefelsäure, so zeigt sich im Dunkeln der sehr feine Platindrath glühend. (Wollaston's *Fingerhut-Apparat*). Eine Erscheinung, an der wohl nicht blofs die durch die Verbindung des Kupfers mit Zink mittelst des Platindrathes hervorgebrachte Berührungselektricität, sondern wohl zugleich die durch die chemische Wirkung der Säure auf das Zink hervorgebrachte El. Antheil hat.

Uebergiefst man Eisenfeile mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, wobei sich Gase entwickeln, so ist im Rückstande negative El. bemerklich. Dasselbe erfolgt beim Uebergiefsen von Kreide mit verdünnter Schwefelsäure. Lavoisier u. Laplace (*Crell Ann.* 1788, 1, 351).

Bei der Zersetzung des wässrigen salpetersauren Baryts durch Schwefelsäure zeigt sich positive El. in der Schwefelsäure, negative im salpetersauren Baryt; bei der Zersetzung des wässrigen Bittersalzes durch Kalihydrat ist ersteres positiv, letzteres negativ elektrisirt; zersetzt man Eisenvitriol durch Galläpfelaufgufs, so findet sich die negative El. im Vitriol, und das Umgekehrte findet statt beim Zusammenbringen des Eisenvitriols mit blausaurem Eisenoxydulkali. Bei der Zersetzung des salzsauren Baryts durch Schwefelsäure und des salpetersauren durch schwefelsaures Natron zeigt sich theils schwache, theils gar keine Elektricität. Becquerel.

Bringt man zu, mit Wasser gemischtem, Wasserstoffhyperoxyd schwammiges Platin, Gold, Silber und andere Metalle, welche die Entwicklung von Sauerstoffgas aus demselben veranlassen, so zeigt sich negative El. im Metall, positive im Wasser. Bewirkt man dagegen die Sauerstoffgasentwicklung aus dem Wasserstoffhyperoxyd durch irgend ein Metalloxyd, so wird dieses mit positiver El. beladen, und die wässrige Flüssigkeit mit negativer. Becquerel.

Läfst man reines Wasser verdampfen, so zeigt sich der Rückstand nicht elektrisch. Becquerel, Schweigger (*Schw.* 44, 172), Pouillet (*Bull. Philom.* 1825, 100; *J. de Chim. med.* 1, 346). Enthält es irgend eine Materie gelöst, wenn auch nur in sehr geringer Menge, so zeigt sich im Rückstand bald die eine, bald die andere Elektricität. Es ist demnach nicht die Dampfbildung, wie Volta, Lavoisier u. Laplace annahmen, sondern die Trennung des Wassers von der andern Materie, wodurch El. frei wird. Hält das Wasser Kali, Natron, Baryt, Strontian und andere alkalische Substanzen gelöst, so findet sich im Rückstand positive Elektricität. Verdampft dagegen das Wasser aus seinen Verbindungen mit Säu-

ren oder Salzen (wie Kochsalz), so enthält der Rückstand negative Elektricität (daher aus dem Verdampfen des Seewassers und andern nicht ganz reinen Wassers ein großer Theil der atmosphärischen El. abzuleiten ist). POUILLET.

G. Elektricität, durch den Lebensact hervorgebracht.

Einige Fische, wie *Torpedo unimaculata, marmorata, Galvanii* (der Zitteraal) u. *Narke* (der Zitterrochen); *Silurus electricus; Tetraodon electricus* u. *Gymnotus electricus* (der Stachelbauch), vermögen in sich die beiden Elektricitäten bis zu einer grofsen Spannung anzusammeln, und mit denselben elektrische Schläge zu ertheilen. vgl. HUMBOLDT (*Ann. Chim. Phys.* 11, 415).

Voltaische Säule.

Trennt man 2 mit einander in Berührung stehende gute Leiter, besonders Metalle a b, wie Kupfer und Zink, immer durch eine dünne Lage eines schlechtern Leiters c, namentlich verdünnter Säuren (60 Wasser auf 1 Schwefelsäure und 1 Salpetersäure oder sehr verdünnte Salzsäure), Auflösungen verschiedener Salze (Kochsalz, Salmiak, Salpeter, Alaun), Wasser, Papier, Kleister, Honig, Firnifs, Glas, und zwar in einer regelmäfsigen Ordnung von a b c, a b c u. s. f., so erhält man die *Voltaische Säule im weitern Sinne,* oder die *elektrische Säule.* In ihren beiden Enden oder *Polen* finden sich die 2 entgegengesetzten Elektricitäten vermittelst eines noch nicht hinlänglich erklärten Processes in bei weitem gröfserer Spannung angehäuft, als zuvor in den 2 Platten eines einzelnen Metallpaars, und zwar sammelt sich die positive El. in demjenigen Ende an, dessen letztes Plattenpaar das elektropositivere Metall zu äufserst hat, und die negative in dem Ende, bei dessen letztem Plattenpaar das elektronegativere Metall nach aufsen zu liegt, daher *positiver Pol* und *Zinkpol* und wieder *negativer Pol* und *Kupferpol* dasselbe bedeuten.

Die *Spannung* an den Polen hängt von Folgendem ab: 1. Je mehr sich die 2 Metalle entgegengesetzt sind, und je gröfsere Spannung sich daher bei ihrer einfachen Berührung zeigt, eine desto gröfsere wird auch die aus ihnen erbaute Säule haben. 2. Mit der

Zahl der Plattenpaare nimmt die Intensität der El. in den Polen der Säule nach Bohnenberger (*Gilb.* 53, 346), Singer u. A. in einem einfachen geraden Verhältnisse zu, so dafs die positive El. in dem Zinkpole einer aus 20 Plattenpaaren bestehenden Säule 20-mal so grofs ist, als in der Zinkplatte eines einzelnen Plattenpaars; dagegen will Delezennes (*J. Phys.* 82, 269) gefunden haben, dafs die Spannung im Quadrate der Zahl der Plattenpaare wächst, also bei 20 Paaren 400mal so grofs ist, als bei 1 Paar. 3. Setzt man den einen Pol der Säule mit dem Erdboden durch einen Leiter in Verbindung, so zeigt sich an ihm keine El. mehr, und die entgegengesetzte des andern Pols ist der Spannung nach verdoppelt

Die *Menge* der sich in den beiden Polen in einer gegebenen Zeit anhäufenden El. hängt ab 1. von der Entgegengesetztheit der Metalle (so wie von dieser auch die Spannung abhängt). 2. Von der Zahl der Platten; jedoch steigt die Menge der El. nicht genau mit derselben, sondern sie bleibt geringer, weil mit der Zahl der Plattenpaare auch der Weg verlängert wird, den die El. zu durchlaufen hat, um an die Pole zu gelangen. 3. Von der Gröfse der Platten, mit welcher die Menge der El. in einem einfachen geraden Verhältnisse steht. 4. Von der Natur, Oberfläche und Dicke der zwischen die Plattenpaare gelagerten schlechteren Leiter, und zwar vielleicht aus zweierlei Gründen: a. Je leichter dieser schlechtere Leiter vermöge seiner Natur, vermöge geringerer Dicke und vermöge einer gröfsern Zahl von Berührungspuncten zwischen ihm und den beiden Metallen, die sich in den einzelnen Plattenpaaren entwickelnden Ell. hindurchläfst, desto schneller sammeln sie sich an den Polen an, und erneuen sich, wenn sie von diesen abgeleitet werden. b. Ist eine Säure mit Zink und Kupfer zugleich in Berührung, so erfolgt (nach *S.* 169) eine Strömung der positiven El. vom Zink zum Kupfer; befindet sie sich also zwischen 2 Plattenpaaren in der Ordnung: Zink, Kupfer, Säure, Zink, Kupfer, so wird hierdurch positive El. vom zweiten Zink zum ersten Kupfer und von da zum ersten Zink übergeführt, und dadurch dessen positive El. verstärkt, während umgekehrt die negative sich zum zweiten Kupfer hinbegiebt. vgl. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 24, 203). Auf diesen beiden Gründen a und b beruht die viel gröfsere Wirksamkeit der mit Flüssigkeiten, besonders sauren, erbauten Säulen, und die viel geringere der mit trocknen, schlecht oder fast gar nicht leitenden Substanzen erzeugten. 5. Von der Temperatur. a. Nach Dessaignes (*Ann. Chim. Phys.* 3, 418) hört die El. sowohl eines einzelnen Plattenpaares, als auch einer Voltaischen Säule beim Erkälten bis zu — 18° völlig auf; mit der Temperaturerhöhung nimmt sie zu, bis sie, in Wasser bis zu 100° erhitzt, wieder verschwindet, und sich erst beim Erkälten wieder, und zwar kräftig, einstellt. Eine Voltaische Säule, welche bei + 15° durch Zersetzung des Wassers 22 ½ Maafse Wasserstoffgas liefert,

giebt bei + 52° 39 Maaſse. DESPRETS (*Gilb.* 72, 310). — 6. Erhitzt man eine Voltaische Säule nur zur Hälfte bis auf 100°, so wird hierdurch nach DESSAIGNES ihre Wirksamkeit bedeutend gesteigert.

In Bezug auf die Leitungsfähigkeit der Körper für die in den Polen der elektrischen Säule angehäuften Elektricitäten theilt ERMAN dieselben, seinen Versuchen zufolge, in folgende Classen: 1. *Nichtleiter.* Sie leiten weder, wenn sie mit dem Erdboden und dem einen Pol der Säule in Verbindung gesetzt werden, die El. desselben ab, noch vermögen sie, mit beiden Polen zugleich in Verbindung, die Vereinigung der in denselben enthaltenen Elektricitäten zu bewirken (Glas, Harz u. s. w.). — 2. *Bipolarleiter.* Mit dem einen Pole und dem Erdboden in Verbindung, leiten sie die El. des Pols ab; mit beiden Polen in Verbindung, gestatten sie nicht die Vereinigung der in denselben angehäuften Elektricitäten, die Pole behalten dieselbe elektrische Spannung, die sie zuvor hatten, und dieselbe Spannung zeigt sich in dem Bipolarleiter, so daſs die dem positiven Pole zunächst liegende Hälfte positiv, die andere negativ elektrisch erscheint (Wasser). — 3. *Unipolarleiter.* Sie entladen, gleich den Bipolarleitern, jeden einzelnen Pol, wenn sie mit diesem und mit dem Erdboden in Berührung sind, und gleich jenen gestatten sie, zwischen den beiden Polen befindlich, nicht die Vereinigung der beiden Elektricitäten; werden sie jedoch im letzteren Falle zugleich mit einem guten Leiter berührt, welcher mit dem Erdboden in Verbindung steht, so leitet dieser nur die El. des einen Pols ab, während die des andern übrig bleibt. *Positive Unipolarleiter* sind daher solche, welche, in dem Kreise der Voltaischen Säule befindlich, in den guten Leiter die positive El. überströmen lassen (Flamme von Weingeist und allen wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Verbindungen); — *negative Unipolarleiter* sind dagegen solche, welche unter diesen Umständen die negative El. ableiten (feste alkalische Seife, trocknes Eiweiſs). — 4. *Vollkommene Leiter.* Sie leiten sowohl jede einzelne El. ab, als sie auch, im Kreise der Voltaischen Säule, die Vereinigung beider zulassen (Metalle).

Stehen die 2 Pole einer starken Voltaischen Säule mit Wasser in Berührung, welches mittelst einer senkrechten Blase in 2 Hälften getheilt ist, so steigt das Wasser in der Abtheilung, welche mit dem negativen Pol in Verbindung steht, immer höher, während es in der positiven sinkt. PORRET. Diese Erscheinung zeigt sich nach DE LA RIVE nur bei destillirtem und Fluſswasser, welche schlecht leiten, nicht bei Salzlösungen, und sie ist nach Demselben aus dem Widerstande abzuleiten, welchen das Wasser dem Durchgange der positiven El. entgegensetzt.

Bei der Verbindung der beiden Pole durch Wasser, welches eine Säure, ein Alkali oder ein Salz gelöst enthält, entladen sich die

Pole durch diese Flüssigkeit hindurch, jedoch scheint in ihr nicht sogleich die Vereinigung der beiden Elektricitäten zu erfolgen; sondern diese scheinen in Gestalt von ausgebreiteten Strömungen von einem Polardrath zum entgegengesetzten durch die Flüssigkeit hindurch zu gehen. Taucht man daher in dieselbe die 2 in Platinspitzen ausgehenden Enden des Multiplicators, so zeigt die Ablenkung der Magnetnadel an, dafs die entgegengesetzten Elektricitäten, welche die Flüssigkeit durchströmen, in den Multiplicator übergegangen sind. Die Ablenkung zeigt sich am stärksten, wenn sich die Platinspitzen in der geraden Linie zwischen den 2 Polardräthen der Säule befinden, und zwar stärker, wenn sie sich dem einen oder andern Polardrathe nähern, als wenn sie mehr in der Mitte zwischen beiden sind. Uebrigens zeigt sich die Strömung auch weit aufserhalb dieser geraden Linie zwischen den beiden Polardräthen, selbst, bei grofsen Massen Flüssigkeit, gegen 1 Fufs davon entfernt, und zwar um so entfernter, ein je schlechterer Leiter die Flüssigkeit ist. De la Rive.

Hat man mittelst der Verbindung beider Pole durch einen vollkommenen Leiter die Vereinigung der in denselben angesammelten Elektricitäten bewirkt, und hebt dann diese Verbindung wieder auf, so sammeln sich die 2 Elektricitäten in den Polen der Säule bald wieder bis zu ihrer vorigen Spannung an. Dies erfolgt bei Säulen mit nassen Halbleitern fast augenblicklich, bei Säulen mit trocknen oft sehr langsam. Bleiben die Pole der Säule mittelst eines Leiters mit einander in Verbindung, so tritt durch denselben immerwährend diejenige positive und negative El., welche sich in der Säule erzeugt, wieder mit einander in Verbindung. Die Menge von El., welche sich in einer gegebenen Zeit auf diese Art ausgleicht, hängt von den oben angegebenen Ursachen ab.

Der Unterschied zwischen den Wirkungen der Voltaischen Säule und der Elektrisirmaschine liegt in folgenden 2 Puncten: 1. Durch letztere kann man leicht in einem Körper von geringem Umfang eine grofse Menge von El. anhäufen, so dafs diese eine grofse Spannung, oder ein grofses Bestreben, sich auszugleichen, besitzt, und Nichtleiter, wie Luft u. s. w., in Gestalt von Funken durchschlägt. Da die Spannung der El., die sich bei der Berührung von 2 Metallen entwickelt, so höchst gering ist, so tritt nach Children erst bei einer Säule, welche aus 1250 Plattenpaaren von Zink und Kupfer besteht, der Punct ein, wo die Spannung der sich in den Polen ansammelnden Elektricitäten hinreichend grofs ist, dafs diese, wenn man die 2 Pole mit 2 Platindräthen in Verbindung setzt, die sich in Spitzen endigen, und diese Spitzen bis auf $1/_{50}$ Zoll nähert, die dazwischen liegende Luftschicht in Gestalt eines Funkens durchbrechen. 2. Dagegen liefert, in einer gegebenen Zeit, eine kleine Voltaische Säule bei weitem mehr El., als eine grofse Elektrisirmaschine, wenn man die Elektricitäten, so wie sie erzeugt

werden, beständig ableitet. Vermittelst der Elektrisirmaschine lassen sich daher diejenigen Wirkungen am stärksten hervorbringen, die von der gröfsern elektrischen Spannung abhängig sind, wie Durchschlagen von Luft, Glas und andern Isolatoren; vermittelst der Voltaischen Säule, besonders vermittelst der grofsplattigen Apparate, diejenigen Wirkungen, die auf der Vereinigung grofser Mengen von El. in einer gegebenen Zeit beruhen, z. B. hohe Temperatur in den Leitern, in welchen die Verbindung erfolgt, und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Hare's *Deflagrator* und *Calorimotor* sind nicht sowohl Voltaische Säulen, sondern vielmehr Wollaston's Fingerhutapparat, wobei das Zink den negativen Pol, das Kupfer den positiven Pol darstellt, im Grofsen ausgeführt. Grofse zusammenhängende Flächen von Zink einerseits und von Kupfer andrerseits, nahe an einander liegend, jedoch sich nicht berührend, werden in saure Flüssigkeiten getaucht. Verbindet man jetzt das Kupfer mit dem Zink mittelst eines leitenden Körpers, so erfolgen die erstaunungswürdigsten Wirkungen; besonders entsteht am Orte der Verbindung die höchste Temperatur, welche man überhaupt hervorzubringen vermag.

Vom *Deflagrator* folgende 2 Arten: *Art* 1. Zinkplatten 6 Zoll breit, 9 Zoll lang, Kupferplatten 6 Zoll breit, 14 Zoll lang, so mit einander zu einer Rolle von 2 $^1/_2$ Zoll Durchmesser aufgewickelt, dafs sie sich nirgends berühren, und dafs die Kupferplatten noch die letzte Windung des Zinks ganz umgeben; sämmtliche Kupferplatten von 80 solchen Rollen durch Löthung mit einem gemeinschaftlichen Metallstab und hiermit unter sich vereinigt; eben so sämmtliche Zinkplatten mit einem andern Stabe. Senkt man diese an einem Hebel aufgehängten Rollen zugleich in 80 runde, mit verdünnten Säuren gefüllte Gläser, und vereinigt die beiden Metallstäbe mittelst eines $^1/_4$ Zoll dicken Platindrathes, so schmilzt dieser augenblicklich; bei der Vereinigung der beiden Elektricitäten mittelst Kohlen erfolgt Weifsglühen derselben mit dem lebhaftesten, unerträglichen Lichte. — *Art* 2. 250 Zinkplatten, jede 3 Zoll breit, 7 Zoll lang, befinden sich in Kupferkästen, die oben und unten offen sind. Je 50 solcher Paare sind an einem Balken aufgehängt. Jeder Kupferkasten ist vom andern durch Pappendeckel getrennt, der mit Schellak-Firnifs durchzogen ist. So sind 50 Kupferkästen zu einer gemeinschaftlichen dichten Masse vereinigt. Unter jedem der 5 unbeweglichen Balken befindet sich ein mit verdünnter Säure gefüllter Trog. Alle 5 Tröge befinden sich auf einer gemeinschaftlichen Fläche, welche auf- und niedergelassen werden kann, so dafs beim Erheben der Tröge die Flüssigkeit derselben den Zwischenraum zwischen Kupfer und Zink ausfüllt. Die Wirkungen dieses Apparats sind ähnlich oder noch stärker, als bei Art 1.

Beim *Calorimotor* sind 20 Kupfer- und 20 Zinkplatten, jede von 19 Quadratzoll Oberfläche, abwechslungsweise und senkrecht in *einem* Rahmen befestigt; alle Kupferplatten sind an eine gemeinschaftliche Stange gelöthet, und sämmtliche Zinkplatten an eine andere. Man taucht das Ganze in einen mit Säure gefüllten Trog und verbindet das Kupfer mit dem Zink durch einen Leiter. Es erfolgen hier ähnliche, aber schwächere Wirkungen. Bei 60 bis 120 Kupfer- und eben so viel Zinkplatten erfolgt Schmelzung von Platindrath u. s. w.

Beim *Trogapparat* sind die 2 heterogenen Platten durch einen angelötheten bügelförmigen Metallstreifen vereinigt, und es werden in jede, mit sauren Flüssigkeiten gefüllte, Zelle des Apparats 2 heterogene Platten von 2 verschiedenen Paaren getaucht. Wegen der meist nur geringen Zahl der Plattenpaare ist die Spannung nur gering, wegen der Gröfse der Platten, und der grofsen Leitungskraft der Säuren hingegen ist die Masse von El., welche sich in einer gegebenen Zeit entwickelt, sehr grofs, und ihre Wirkung kömmt der des Deflagrators am nächsten, ohne sie jedoch zu erreichen. Children's Trogapparat besteht aus 40 Kupfer- und 20 Zinkplatten, jede 6 Fufs lang und 2 Fufs 8 Zoll breit, so dafs jede Zinkplatte sich zwischen 2 Kupferplatten befindet (*Schw.* 1, 374; 9, 212; 16, 359; auch *Gilb.* 36, 364; 52, 353). Der Apparat des Museums zu Florenz besteht aus 6 Zinkplatten, jede von 85 Zoll im Quadrat, jede in einem kupfernen Kasten befindlich (*N. Tr.* 6, 1, 219); die Batterie der Royal Institution in London besteht aus 2000 Plattenpaaren, jede Platte zu 32 Quadratzoll Oberfläche auf einer Seite; in der Ecole polytechnique zu Paris befindet sich ein Trogapparat aus 600 Plattenpaaren zusammengesetzt, wovon jede Platte 11 Quadratzoll Oberfläche hat (Gay-Luss. et Thén. *Rech.* 1, 1).

Beim *Becherapparat* giefst man an das eine Ende von knieförmig gebogenen dicken Kupferdräthen eine Zinkkugel, und taucht immer das Zinkende in den einen, das Kupferende in den folgenden einer Reihe von Bechern, welche mit einer verdünnten Säure gefüllt sind. Die Wirkung ist wegen der kleinen Oberfläche der Metalle nur schwach.

Bei der *Voltaischen Säule im engern Sinne* werden die Plattenpaare mit Pappe, Wollenzeug oder Filz geschichtet, die mit einer *Salzauflösung* oder verdünnten Säure durchdrungen sind. Sie wirkt dem Trogapparat ähnlich, entwickelt jedoch wegen der unvollkommenern Leitung in einer gegebenen Zeit weniger El.

Die *Deluc'sche* oder *Zambonische Säule* besteht meistens aus dünnen durch Papier getrennten Metallscheiben, z. B. aus Scheiben von sogenanntem Gold- und Silberpapier, die mit der Papierseite zusammengeklebt sind, oder blofs von sogenanntem Silberpapier, dessen Papierseite mit Honig bestrichen, dann mit Braunsteinpulver

bestreut worden ist. Da die Plattenzahl leicht auf einige 1000 gebracht werden kann, so zeigen ihre Pole hinreichende elektrische Spannung, um Funken zu geben; wegen der schlechten Leitkraft des trockenen Papiers jedoch sammelt sich die El. nur sehr langsam in den Polen nach ihrer Entladung an, daher die chemischen Wirkungen derselben sehr schwach sind. Doch bewirken solche Säulen, wenn sie aus gröſseren Platten erbaut sind, nach Bohnenberger, noch die Zersetzung des Wassers.

Eine kräftige Säule, welche nur *einen* festen Leiter enthält, erhält man, wenn man auf einander folgen läſst: Kupfer, in Wasser gelöste Kalischwefelleber, in Wasser gelöstes Kochsalz, verdünnte Salpetersäure, — dann wieder Kupfer u. s. f. Davy.

Schneidet man aus dünnem Metallblech Quadrate, welche mit einem langen dünnen Schwanz versehen sind, und bringt sie in ungefähr 30 neben einander gestellte mit Wasser gefüllte Uhrgläser, so, daſs das Quadrat in das eine Uhrglas, der daran hängende Streifen in das folgende kömmt, und also jedes Uhrglas, mit Ausnahme des ersten und letzten, ein Quadrat und eine Spitze von 2 verschiedenen Metallstücken enthalten, so erhält man Zamboni's *aus 2 Elementen bestehende Säule.* Bei Anwendung von Zink- und Zinnblech ist nach Zamboni das erste Uhrglas, in welches das erste Quadrat taucht, oder der Pol, gegen welchen hin die Quadrate gerichtet sind, negativ, und das letzte Uhrglas, in welches der letzte Schwanz taucht, oder der Pol, gegen welchen hin die Spitzen gerichtet sind, positiv; bei Kupferblech verhält es sich umgekehrt. Erman fand dagegen, daſs bei Zinkblech das erste Uhrglas positive, das letzte negative El. zeigte, und bei Silberblech umgekehrt. Diese Elektricität dauert jedoch selbst bei Silber, welches sich nicht oxydirt, nur ein Paar Tage; hierauf kann man sie durch Auflösen von Kochsalz in Wasser wieder hervorrufen, aber nur für eine noch kürzere Zeit. Häuft man Scheiben von sogenanntem Goldpapier oder Silberpapier für sich auf einander, so zeigen die beiden Enden dieser Säule entgegengesetzte Elektricität, und zwar ist nach Erman der metallische Pol positiv, der Papierpol negativ. Die Erklärung dieser Phänomene, ob sie von bloſser Berührung, oder zugleich von chemischer Wirkung abhängig sind u. s. w., ist noch nicht gegeben.

II. Einwirkung der Elektricität auf die chemische Natur der wägbaren Stoffe.

1. Verbindungen, durch Einwirkung der Elektricität hervorgebracht.

Das Zusammentreten der beiden Elektricitäten veranlaſst häufig Verbindung der am Vereinigungsort befindlichen brennbaren Stoffe.

Hierher gehört die Entzündung des mit Sauerstoffgas gemengten Wasserstoffgases und anderer brennbarer Gasarten, deſsgleichen die Entzündung eines Gemenges aus Chlor- u. Wasserstoffgas durch den einfachen elektrischen Funken; die Entzündung von Weingeist, Aether, Colophonium, Schieſspulver durch geringere elektrische Schläge und zum Theil schon durch den einfachen elektrischen Funken; die Verbrennung verschiedener, in feinen Dräthen oder Streifen die Vereinigung bewirkender Metalle und der Kohle durch stärkere elektrische Schläge oder durch die galvanische Säule; und die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, indem man längere Zeit durch ein Gemenge beider Gasarten den elektrischen Funken schlagen läſst.

In den meisten dieser Fälle scheint die Elektricität durch die Feuerentwickelung, die sich beim Zusammentreffen ihrer beiden entgegengesetzten Arten einstellt, zu wirken; bei der Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff muſs sie jedoch auch auf eine andere Weise wirken, da Wärmeerhöhung diese Vereinigung nicht hervorbringt; und man darf hier, so wie bei der Entzündung des Wasserstoffgases durch einen kleinen elektrischen Funken, wirklich auch die Compression berücksichtigen, welche die Gasarten durch den hindurchfahrenden elektrischen Funken erleiden.

2. *Trennungen, durch Einwirkung der Elektricität hervorgebracht.*

Wird die Vereinigung der beiden Elektricitäten durch einen zusammengesetzten festen, liquiden oder elastisch-flüssigen Körper vermittelt, welcher kein vollkommener Leiter ist, so wird derselbe häufig in seine Bestandtheile zerlegt.

A. Zersetzungen durch wiederholte elektrische Schläge.

Sind die sich vereinigenden Elektricitäten mit groſser Spannung begabt, und geht ihre Vereinigung in Gestalt eines Funkens wiederholt in einem zusammengesetzten Gase oder an einem zusammengesetzten festen Körper vor sich, so erfolgt oft eine Zersetzung. Diese mag zum Theil von der hohen Temperatur des elektrischen Schlages abzuleiten seyn, da manche dieser Zersetzungen auch durch Wärme hervorgebracht werden, doch ist dieses nicht allgemein der Fall.

Wiederholte Schläge aus der gewöhnlichen elektrischen Batterie zersetzen das rothe Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoffgas. So zersetzen fortgesetzte Schläge aus einer gewöhnlichen Batterie oder einfache elektrische Funken das kohlensaure Gas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas, das ölerzeugende und Kohlenwasserstoffgas in Kohle und Wasserstoffgas, eben so auch das Phosphor- und Schwefel-Wasserstoffgas, das hydriodsaure, salzsaure und Ammoniak-Gas in Phosphor, Schwefel, Iod, Chlorgas und Stickgas einerseits und in Wasserstoffgas andererseits.

B. Zersetzungen durch ununterbrochene elektrische Entladung.

Begeben sich die entgegengesetzten Elektricitäten mittelst zweier Leiter in eine Flüssigkeit, welche hinreichend leitet, dafs durch dieselbe hindurch keine stofsweise Vereinigung in Gestalt von Funken, sondern eine ununterbrochene statt findet, so erfolgt häufig Zersetzung, und zwar auf die Art, dafs sich gewisse Bestandtheile da, wo die eine El. in die Flüssigkeit übertritt, und die übrigen am anderen Leiter absetzen.

Es zeigen sich durch die El. zersetzbar: Wasser und, bei Gegenwart von Wasser, viele Säuren, Ammoniak, die meisten Metalloxyde, Iodmetalle, Chlormetalle, Salze und Verbindungen organischer Stoffe.

Die Stärke der Zersetzung hängt ab: 1. von der Menge der El., welche den Leitern zugeführt wird; 2. von der Oberfläche, welche die Leiter der zu zersetzenden Flüssigkeit darbieten; 3. von der Natur der Flüssigkeit.

Zu 1. Da eine Voltaische Säule in einer gegebenen Zeit viel mehr El. erzeugt (wofern diese beständig von den Polen abgeleitet wird), als eine Elektrisirmaschine, so zeigt erstere die Zersetzungen bei weitem am auffallendsten, und zwar in um so höherem Grade, je mehr sie El. liefert, also vorzüglich, je grofsplattiger sie ist. Soll durch Reibungselektricität Zersetzung bewirkt werden, so mufs dieselbe, sie komme von den 2 Belegen einer elektrischen Batterie, oder vom Conductor einerseits und vom Reibkissen oder Erdboden andrerseits, nur an einem sehr kleinen Puncte der 2 Leiter in die Flüssigkeit überströmen, und auf diese Weise in hinreichender Menge auf diese einwirken. Wollaston schmelzte feine Silber- oder Gold-Dräthe in Siegellack oder Glas ein, so dafs blofs die äufserste Spitze derselben mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Auf diese Weise zersetzte er Wasser, und in Was-

ser gelöstes schwefelsaures Kupferoxyd, und Davy beobachtete so die Zersetzung des schwefelsauren Kali's, daher zu vermuthen ist, dafs alle durch die Voltaische Säule zersetzbare Körper auch durch die gemeine El. würden zersetzt werden können, wenn man sie in hinreichender Menge einwirken liefse. Bei der Zersetzung des Wassers durch Reibungselektricität bemerkte Wollaston, dafs sich an jedem der 2 Dräthe Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zugleich entwickelte, eine wohl von der gröfsern Spannung derselben abzuleitende Verschiedenheit.

Zu 2. Die Zersetzung erfolgt bei der Voltaischen Säule nach de la Rive um so reichlicher, je mehr Oberfläche die Polardräthe der Flüssigkeit darbieten; Polardräthe, welche so weit als möglich in die Flüssigkeit hineinragen, und in Gestalt einer Platte das ganze Gefäfs füllen, bewirken die stärkste Zersetzung.

Zu 3. Je schlechter die Flüssigkeit die El. leitet, um so unvollkommener ist die Zersetzung. Ganz reines Wasser ist durch die Voltaische Säule entweder gar nicht zersetzbar, oder nur bei grofser Zahl ihrer Plattenpaare und damit vermehrter Spannung der Elektricität. Je mehr man irgend ein Salz oder eine Säure zum Wasser fügt, und es hierdurch leitender macht, um so mehr Wasserstoff- und Sauerstoffgas entwickelt sich aus demselben.

An welchem Pole die abgetrennten Bestandtheile erscheinen, scheint in genauem Zusammenhange mit ihrer chemischen Natur zu stehen, und mit der Art der El., die sie bei ihrer wechselseitigen Berührung annehmen; und zwar so, dafs wenn ein Stoff a, mit einem Stoffe b in Berührung gebracht, *positiv* elektrisch wird, derselbe aus der Verbindung ab am *negativen* Pole abgeschieden wird, während der im Contact mit a *negativ* elektrisch werdende Stoff b sich am *positiven* Pole ansammelt. Es kann sich also a bald am positiven, bald am negativen Pole abscheiden, je nachdem b im Contact elektronegativer oder elektropositiver ist, als a.

Der Sauerstoff und das Chlor scheiden sich immer am positiven Pole ab; alle übrige Stoffe, wenn sie mit einem der erwähnten verbunden waren, am negativen; sind sie aber unter einander verbunden, so wird im Allgemeinen derjenige Stoff am positiven Pole frei, welcher die geringste Affinität gegen Sauerstoff und gegen Chlor besitzt, und welcher diesen Stoffen in seinen chemischen Verhältnissen am ähnlichsten ist. Iod, mit Chlor verbunden, erscheint am negativen; Iod, mit irgend einem andern Körper, aufser Sauerstoff und Chlor verbunden, am positiven Pole. Man könnte demnach, wenn die gesammelten Thatsachen hierzu hinreichten,

sämmtliche einfache Stoffe in einer Reihe aufführen, je nach ihrem Verhalten zwischen den beiden elektrischen Polen, in welcher nämlich ein Glied, mit dem vorhergehenden verbunden, am negativen, mit dem folgenden verbunden, am positiven Pole abgeschieden würde. Berzelius bestimmt vermuthungsweise ihre Ordnung folgendermaafsen: a. *Elektronegative:* Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Salzsäure-Radical, Flufssäure-Radical *), Phosphor, Selen, Arsenik, Molybdän, Chrom, Scheel, Boron, Kohlenstoff, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Silicium, Osmium, Wasserstoff. — b. *In der Mitte stehende:* Gold, Iridium, Rhodium, Platin, Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Nickel, Kobalt, Wismuth, Zinn, Zirconium, Blei, Cerium, Uran, Eisen, Cadmium, Zink, Mangan. — c. *Elektropositive:* Alumium, Yttrium, Glycium, Magnium, Calcium, Strontium, Baryum, Natrium, Kalium. Diese Ordnung ist nach dem nicht erwiesenen Grundsatze aufgestellt, dafs die Stoffe für sich desto eher am positiven Pole frei werden, je eher die Verbindungen derselben mit Sauerstoff am positiven Pole ausgeschieden werden, und je mehr diese Verbindungen saurer Natur sind, und umgekehrt, dafs die Stoffe für sich desto eher am negativen Pole abgesetzt werden, je eher die Verbindungen derselben mit Sauerstoff am negativen Pole ausgeschieden werden, und je mehr alkalischer, basischer Natur diese Verbindungen sind. Da jedoch derselbe Stoff, je nachdem er sich mit mehr oder weniger Sauerstoff verbindet, bald eine mehr negative, bald eine mehr positive Verbindung erzeugt, so bleibt die Anordnung sehr schwankend.

Bestehen die der Einwirkung der El. ausgesetzten Verbindungen aus näheren und entfernteren Bestandtheilen, so werden sie theils blofs in die näheren zersetzt, theils auch in die entferntern, und zwar vorzüglich in dem Falle, wenn die Affinität zwischen den entfernteren Bestandtheilen keine sehr grofse, oder auch, wenn nur wenig Wasser im Spiel ist.

*) s. Berzelius's frühere Hypothese über die Zusammensetzung der Salzsäure und Flufssäure am Ende der Kapitel: *Chlor* und *Fluor*.

Verbindungen, d. durch d. Voltaische Säule zersetzt werden.	Am + Pol erscheinende Bestandtheile.	Am — Pol erscheinende Bestandtheile.
Wasser	Sauerstoffgas	Wasserstoffgas.
Wässr. Phosphorsäure	Sauerstoffgas	Phosphor.
Concentrirte Schwefels.	Sauerstoffgas	Flocken von Schwefel.
Wässr. Hydriodsäure	Iod	Wasserstoffgas.
Wässr. Salzsäure .	Chlor	Wasserstoffgas.
Salpetersäure . . .	Sauerstoffgas	Stickgas.
Conc. wässr. Ammoniak	Stickgas	Wasserstoffgas.
Blausäure	Cyan	Wasserstoffgas.
Salzsaures Ammoniak, in Wasser . . .	Sauerstoffgas u. Chlor	Wasserstoffg. u. Ammon.
Kalihydrat, schwach befeuchtet	Sauerstoffgas	Wasserstoffg. u. Kalium.
Viele andere schwach befeuchtete Metalloxyde	Sauerstoffgas	Wasserstoffg. u. Metalle.
Schwefelsaures Kali, in Wasser . . .	Sauerstoffgas u. Schwefelsäure	Wasserstoffgas u. Kali.
Salz. Natron, in Wass.	Sauerstoffgas u. Chlor	Wasserstoffg. u. Natron.
Schwefels. Zinkoxyd, in Wasser	Sauerstoffgas u. Schwefelsäure	Zink.
Salzsaures Zinnoxydul	Sauerstoffgas u. Chlor	Zinn.
Salpeters. Bleioxyd, in Wasser	Sauerstoffgas, Bleihyperoxyd u. Salpetersäure	Blei.
Schwefels. Kupferoxyd, in Wasser . . .	Sauerstoffgas u. Schwefelsäure	Kupfer.
Viele andere schwere Metallsalze, in Wasser	Sauerstoffgas u. Säure	Metall.

Dauert die Einwirkung der Säule auf in Wasser gelöste Salze lange genug, so ist am Ende, wenn die Leitung nicht unterbrochen ist, die Verbindung vollkommen zersetzt.

Taucht der eine Polardrath in eine andere Flüssigkeit, als der andere, so erfolgt ebenfalls Zersetzung, und zwar so, daſs sich die elektronegativern Bestandtheile beider Flüssigkeiten am positiven, die elektropositivern am negativen Pole ansammeln. Tauchen dagegen die 2 Polardräthe in dieselbe Flüssigkeit, die durch eine Schicht einer andern Flüssigkeit in 2 Theile getheilt ist, so sammeln sich an den Polen bloſs die Bestandtheile der ersteren an.

Füllt man zwei Schalen von Achat oder Gold mit der Auflösung irgend eines Salzes in Wasser, verbindet die Schalen durch angefeuchteten Amianth, und läſst nun in die eine Schale den po-

sitiven, in die andere den negativen Drath der Voltaischen Säule gehen, so findet sich zuletzt die reine Säure in der positiven, die reine Basis oder ihr Metall in der negativen Schale. Dasselbe zeigt sich, wenn die Salzauflösung sich nur in der positiven oder nur in der negativen Schale befindet, während die andere blofs reines Wasser enthält; selbst Metalle lassen sich auf diese Weise überführen. Befindet sich die Salzauflösung in der positiven Schale, in einer mittleren eine wässerige Säure und in der negativen reines Wasser, so sammelt sich die Basis der Ammoniak-, Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bittererdesalze dennoch nach einiger Zeit in der negativen Schale an, wenn sie nicht ein unauflösliches Salz mit der im mittlern Gefäfse enthaltenen Säure bilden. Eben so gelangt die Säure einer Salzauflösung, die sich in der negativen Schale befindet, dennoch in die positive, ob sie gleich durch eine mittlere Schale hindurch mufs, welche wässeriges Ammoniak, Kali oder Natron enthält. Davy.

Trennt man eine Auflösung von schwefelsaurem Kali durch eine Schicht Wasser von einer Auflösung von salzsaurem Ammoniak, leitet in erstere Flüssigkeit die negative El., in letztere die positive, so sammelt sich in ersterer gleichzeitig Kali und Ammoniak, in letzterer Schwefelsäure und Salzsäure. Hisinger u. Berzelius.

Stellt man mittelst 2 senkrechter Blasen 3 Abtheilungen her, giefst in die 2 äufseren salzsaures Ammoniak, in die mittlere Zinkvitriol, beide in Wasser gelöst, so sammeln sich an den beiden Polen blofs die Bestandtheile des salzsauren Ammoniaks; befindet sich dagegen dieses Salz in der mittleren Abtheilung, und der Zinkvitriol in den 2 äufseren, so scheiden sich blofs die Bestandtheile des letzteren Salzes an den Polen ab. Sind die 3 Abtheilungen so eingerichtet, dafs man die Zu- oder Abnahme der darin enthaltenen Flüssigkeiten bemerken kann, und füllt man alle 3 mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder von Kochsalz, so zeigt sich blofs in der positiven Abtheilung eine Abnahme, weil die sich hier abscheidenden Säuren in Gasgestalt entweichen. Enthalten dagegen die 3 Abtheilungen eine Lösung von Bleizucker, so zeigt sich Abnahme in der negativen Abtheilung, weil das sich hier absetzende Blei dem zersetzten Bleizucker an Umfang nicht gleich kömmt. De la Rive.

Auch feste, nicht in Wasser lösliche Verbindungen sind durch die El. zersetzbar, wenn sie einen oder mehrere in Wasser lösliche Bestandtheile enthalten, und, mit Wasser befeuchtet, in die elektrische Kette gebracht werden.

Vereinigt man 2 mit Wasser gefüllte Gypsbecher durch nassen, in das Wasser beider Becher tauchenden Fasergyps, und leitet

man in jeden derselben einen Pol der Säule, so sammelt sich in der positiven Schale Schwefelsäure, und in der negativen entsteht Kalkwasser. Befinden sich 2 aus Cölestin, Schwerspath oder Flufsspath verfertigte Becher in einer mit Wasser gefüllten Platinschale, und bringt man die Polardräthe in die Becher, so erfolgt ebenfalls Zersetzung dieser Substanzen in Säure und Salzbasis, jedoch langsam. Befindet sich das Wasser, welches in den Kreis der Voltaischen Säule gebracht wird, in einem Glasgefäfse, so wird dieses matt, und am negativen Drathe sammelt sich Natron. Auch aus Basalt wird unter ähnlichen Umständen Alkali frei gemacht. Davy.

Leitet man die 2 Polardräthe in eine Flüssigkeit, welche durch ein Metall in 2 Hälften getheilt ist, so dafs die El. durch dieses Metall hindurch mufs, um von einem Pole zum andern zu gelangen, so erfolgt die Zersetzung nicht blofs an den 2 Polardräthen, sondern zugleich an den 2 Seiten des die Flüssigkeit trennenden Metalls, so dafs sich an seiner dem negativen Pole zugekehrten Seite dieselben Stoffe entwickeln, wie am positiven Polardrathe, und an der andern Seite die des negativen Draths. Auch wenn eine Flüssigkeit mehrmals durch Metalle unterbrochen ist, so wirken die 2 Seiten der die Flüssigkeit abtheilenden Metallstücke immer gleich den Polen der Voltaischen Säule, so dafs die Zersetzung an vielen Puncten zugleich statt findet, und auch im Ganzen vermehrt wird.

Nach de la Rive entwickelt sich an den beiden Polardräthen einer starken Voltaischen Säule, welche in eine Salzlösung getaucht sind, gleichviel Gas, die Flüssigkeit sey zusammenhängend, oder durch 1 bis 3 Platinplatten in 2 bis 4 Theile getrennt, in deren 2 äufserste die Polardräthe die El. überführen, und die Gasentwicklung von den 3 Platinplatten beträgt im Ganzen oft 2mal so viel, wie die von den 2 Polardräthen. Diese Gasentwicklung zeigt sich auf der ganzen Oberfläche einer solchen scheidenden Platinplatte, selbst wenn sie beinahe 1 Fufs lang ist, und die Polardräthe nur 3 Zoll von der Platte entfernt sind. Trennt eine solche Scheidewand die Flüssigkeit nicht vollständig, so ist die Gasentwicklung an derselben geringer, weil, wie es scheint, ein Theil der elektrischen Strömung, ohne erst in das scheidende Metall überzugehen, sich um dasselbe herum, da, wo der Zusammenhang der Flüssigkeit noch statt findet, von einem Pole zum andern begiebt. Ist die Salzauflösung nicht durch Metallplatten, sondern durch Metalldräthe geschieden, so zeigt sich an diesen bei weitem geringere Gasent-

wicklung, ohne Zweifel wegen der geringeren Oberfläche, welche sie der Flüssigkeit darbieten. — Ist die Säule schwach, entweder ursprünglich, oder durch längeres Stehen, so zeigt sich an den Polardräthen weniger Gasentwicklung, sobald Scheidewände in die Flüssigkeit gebracht werden. Setzt man den einen Polardrath, bevor er in die Flüssigkeit übergeht, mit einem Multiplicator in Verbindung, und beurtheilt die Stärke der elektrischen Strömung aus der Abweichung der Magnetnadel, so findet sich, dafs im Anfang, wo die Wirkung der Säule am stärksten auf die Magnetnadel ist, dieselbe durch Anbringung von Scheidewänden am wenigsten geschwächt wird, und um so mehr, je mehr die Wirkung der Säule mit der Länge der Zeit abgenommen hat. Schwächt man die Wirkung einer stärkern Säule durch Anbringung mehrere Scheidewände bis zu dem Puncte, dafs ihre Wirkung jetzt nur noch der einer schwächern Säule gleich kömmt, so wird die Wirkung der letzteren bei weitem mehr geschwächt durch Anbringung einer Scheidewand in der Flüssigkeit, als wenn man bei der stärkern, durch Scheidewände geschwächten, Säule eine Scheidewand weiter hinzufügt. Die Wirkung der Säule wird mehr geschwächt durch eine Scheidewand von Kupfer, als von Zink, und noch mehr durch eine Scheidewand von Platin. De la Rive.

Aus je weniger Plattenpaaren eine Säule besteht, auch wenn diese sehr grofs sind, um so mehr wird ihre elektromagnetische Wirkung durch eine in die Flüssigkeit gebrachte scheidende Platinplatte geschwächt. Diese Erscheinungen findet de la Rive denen der strahlenden Wärme ähnlich, welche, wenn sie durch eine Glasplatte gedrungen ist, jetzt beim Durchstrahlen durch eine zweite einen verhältnifsweise geringern Verlust erleidet, als das erstemal (*S.* 106); so verliert auch hier diejenige elektrische Strömung am wenigsten von ihrer Kraft, welche bereits durch die vielen Metallplatten hindurchgegangen ist.

Ist eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser durch ein Glas, welches einen feinen Sprung hat, in 2 Hälften geschieden, und leitet man in jede derselben einen Polardrath, so pflanzt sich die El. durch den Sprung fort, und es erfolgt Zersetzung, wiewohl langsam, und zwar so, dafs sich am positiven Drath und an der dem negativen Drathe zugekehrten Seite des Sprunges Sauerstoffgas entwickelt (wobei sich am positiven Drath auch Silberhyperoxyd absetzt), während am negativen Drath und an der dem positiven Drathe zugekehrten Seite des Risses (ohne Wasserstoffgasentwicklung) Silber reducirt wird. Der Sprung verhält sich gleichsam als fester Leiter, durch welchen hindurch die Zersetzung der Flüssigkeit, oder die Fortführung der abgeschiedenen Bestandtheile wegen zu grofser Enge nicht statt haben kann. Grotthuss (*Schw.* 28, 215).

Wenn die Leiter, welche die beiden Elektricitäten in die zu zerlegende Flüssigkeit überführen, Affinität gegen die Stoffe haben, welche auf ihrer Seite abgeschieden werden, so bilden sich neue Verbindungen zwischen dem Leiter und einem oder mehreren auf derselben Seite abgeschiedenen Stoffen.

Ist z. B. der positive Leiter ein leicht mit Sauerstoff verbindbares Metall, so oxydirt sich dieses, und es entwickelt sich kein oder nur wenig Sauerstoffgas; sondert sich zugleich eine Säure am positiven Pole ab, so löst sich das aus dem Leiter erzeugte Metalloxyd häufig darin auf. Das sich am positiven Pole abscheidende Chlor bildet mit dem metallischen Leiter ein Chlormetall, das sich oft in der Flüssigkeit auflöst. Eben so verbindet sich zuweilen der negative Leiter mit den sich daselbst absetzenden Stoffen; das Tellur mit dem Wasserstoff; das Quecksilber mit Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, mit Ammoniak und Wasserstoff zugleich u. s. w.

Aehnliche Zersetzungen, wie die Voltaische Säule, bewirkt auch häufig eine sogenannte *einfache galvanische Kette*, d. h. ein einziges Paar von 2 heterogenen Metallstücken, welche, mit einander in Berührung, sich entweder in derselben zu zersetzenden Flüssigkeit befinden, oder in 2 verschiedenen Flüssigkeiten, die jedoch entweder nur durch eine Thierblase oder andere porose Materie, oder durch einen Leiter vereinigt seyn müssen. In den meisten dieser Fälle würde zwar schon durch das eine dieser Metalle auf rein chemischem Wege dieselbe Zersetzung hervorgebracht werden; dieselbe erfolgt jedoch bei Gegenwart des zweiten Metalls rascher, und das Zersetzungsproduct, statt sich an das zersetzende Metall anzulegen, legt sich gröfstentheils an das andere, elektronegativere.

Zink, in sehr verdünnter Schwefelsäure befindlich, löst sich, unter Zersetzung des Wassers, für sich viel langsamer auf, als in Berührung mit Platin, an welches sich dann die Wasserstoffgasblasen anlegen. — Aus schwefelsaurem Zinkoxyd setzt sich nach Grotthuss an Kupfer, welches mit Zink in Berührung ist, Zink ab, und aus salpetersaurem Kupferoxyd an Silber, welches mit Kupfer in Berührung ist, Kupfer. Aus essigsaurem Bleioxyd, in Wasser gelöst, setzt sich das Blei auf Gold, Silber oder Blei ab, wenn sich eines dieser Metalle in Berührung mit Zink, Zinn oder

Eisen befindet. — So schlägt sich auch das Kupfer aus der Kupfervitriolauflösung, das Quecksilber aus der Sublimatlösung auf Gold oder Silber nieder, wenn diese mit verschiedenen elektropositivern Metallen, wie Zink, Zinn, Blei, Eisen oder Kupfer, in Verbindung stehen. — Bringt man in, auf einer Glasscheibe vertheilte, Silberauflösung einerseits einen Zinn-, oder Kupfer-, und andrerseits einen Silber-, Gold- oder Platindrath, so setzt sich das dendritische Silber statt ans Zinn oder Kupfer, an das Silber, Gold oder Platin, so wie beide Dräthe vereinigt werden. — Auch ist eine jede dendritische Fällung (*S.* 57), z. B. die des Silbers durch Kupfer, aus der Wirkung einer einfachen galvanischen Kette zu erklären, sofern das zuerst sich ans Kupfer absetzende Silber in Berührung mit demselben negativ elektrisch, und so der Absatzpunct für das fernerhin sich abscheidende Silber wird.

Befindet sich ein Metall in einer Flüssigkeit, welche fähig ist, dasselbe zu oxydiren und aufzulösen, steht es jedoch zugleich mit einem elektropositivern Metall in Berührung, so ist die oxydirende und auflösende Wirkung der Flüssigkeit blofs auf dieses gerichtet, und zwar in höherem Maafse, als wenn sich das elektropositive Metall für sich in dieser Flüssigkeit befände; denn es bildet den positiven Pol, an welchem sich Sauerstoff und Säure absetzt, das elektronegativere Metall dagegen bildet den negativen Pol, an welchem sich Stoffe absetzen, die es nicht auflösen, wie Wasserstoff und Metalle. Hierauf gründet sich Davy's Entdeckung, den Kupferbeschlag der Schiffe durch Anbringung von Zink- oder Eisenplatten vor der zerfressenden Einwirkung des Seewassers zu schützen; desgleichen die Erfahrung, dafs Zinn in Berührung mit Kupfer (im verzinnten Kupfer) und Eisen in Berührung mit Zinn (im Weifsblech) sich, wenn beide Metalle sich zugleich mit einer Flüssigkeit in Berührung befinden, schneller oxydiren, als wenn sie sich allein darin befinden.

Mit diesen Wirkungen der aus 2 Metallen und einer Flüssigkeit bestehenden einfachen galvanischen Kette sind verwandt die Wirkungen der *Bucholzischen Kette*, oder derjenigen einfachen galvanischen Kette, welche aus nur einem festen Leiter und 2 Flüssigkeiten besteht.

Uebergiefst man eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Zinnoxydul, die etwas freie Salzsäure hält, mit Wasser, und taucht ein Zinnstück so ein, dafs sich dasselbe sowohl in der obern wässrigen Schicht, als in der darunter befindlichen Zinnlösung befindet, so löst sich von diesem in der untern Flüssigkeit Zinn auf, während sich da, wo die Zinnlösung das Wasser berührt, Zinn aus der Lösung an das Zinnstück krystallisch absetzt. Bucholz (*A. Gehl.* 3, 324 u. 423). Enthält dagegen die Zinn-

lösung keine freie Säure, so erfolgt einige Auflösung von Zinn an der Gränze zwischen Wasser und Zinnlösung, und es scheidet sich Zinn an dem untern Theile des Zinnstücks ab. Ritter (*A. Gehl.* 4, 253; *N. Gehl.* 1, 427). — Taucht ein Kupferstab in die 2 über einander liegenden Schichten von gesättigtem salpetersaurem Kupferoxyd und von Wasser, so erfolgt an seinem oberen Theile Oxydation, an seinem untern Theile Absatz metallischen Kupfers, besonders stark, wenn dem Wasser wenig Salpetersäure zugefügt ist. Eben so verhält sich wässriges schwefelsaures Kupferoxyd unten, und Schwefelsäure haltendes Wasser darüber. — So setzt sich an einen Silberstreifen, der unten in neutralem salpetersauren Silberoxyd, oben in, mit wenig Salpetersäure versetztem, Wasser befindlich ist, Silber an den untern Theil, während sich der obere auflöst. — An einen Bleistreifen, der unten mit wässrigem salpetersaurem Bleioxyd und oben mit Wasser oder Salpetersäure-haltigem Wasser, oder unten mit wässrigem Bleizucker und oben mit Essig in Berührung ist, setzt sich immer unten metallisches Blei an, während er oben zerfressen wird. — An einem Zinkstab, der unten in wässrigem salzsauren Zinkoxyd, oben in Wasser steht, setzt sich metallisches Zink an den untern Theil an. — In allen diesen Fällen zeigt sich an dem Metallstabe zwischen dem Orte, wo er aufgelöst wird, und dem Orte, wo sich Metall auf ihm niedersetzt, eine kleine Strecke, wo er unverändert erscheint. Bucholz (*N. Gehl.* 5, 127). — Es scheint demnach das Metall in Berührung mit derjenigen Flüssigkeit, welche am stärksten oxydirend auf dasselbe einwirkt, positiv elektrisch zu werden, in Berührung mit der andern Flüssigkeit negativ, und sich also an ersterer Stelle aufzulösen, während an letzterer Metall abgesetzt wird.

Auf welche Weise die Elektricitäten selbst die gröfsten Affinitäten ponderabler Stoffe untereinander aufheben, hierüber lassen sich nur Vermuthungen aufstellen.

Man kann sich vorstellen, dafs die Stoffe, wenn sie aus ihren Verbindungen wieder abgeschieden werden sollen, einer bestimmten Menge von Elektricität zu ihrem Wesen bedürfen, die sie, nach der elektrochemischen Theorie, bei ihrer Vereinigung in Gestalt von Feuer verloren hatten; dafs z. B. der im Wasser enthaltene Sauerstoff nur in Verbindung mit positiver Elektricität abgesondert erscheinen kann, und der Wasserstoff des Wassers nur in Verbindung mit negativer Elektricität; dafs, wenn diese zwei Elektricitäten gleichzeitig mit einer gewissen Intensität aufs Wasser wirken, die Affinität der positiven Elektricität zum Sauerstoff, nebst der

Affinität der negativen Elektricität zum Wasserstoff gröſser ist, als die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff, und der beiden Elektricitäten, die durch einen schlechten Leiter getrennt sind, zu einander; daſs es endlich dieselbe Bewandtniſs habe, wenn man statt Sauerstoff Chlor, statt Wasserstoff einen andern brennbaren Körper setzt, oder statt Sauerstoff und Wasserstoff eine Säure und eine salzfähige Basis.

Oder: Der Sauerstoff ist an und für sich positiv elektrisch, wird deſshalb von der negativen El. bei ihrem Eintritt in die Flüssigkeit gebunden und bis an den positiven Drath übergeführt, und umgekehrt verhält sich die negative El. gegen den Wasserstoff. De la Rive.

Oder man kann umgekehrt annehmen, der Wasserstoff verbinde sich am positiven Pole mit der positiven Elektricität, der Sauerstoff am negativen mit der negativen; sie werden alsdann von den gleichnamigen Polen abgestoſsen, von den ungleichnamigen angezogen, und erscheinen in freier Gestalt erst an den entgegengesetzten Polen. Dies ist ungefähr die Ansicht von Grotthuss.

Oder man kann sich vorstellen, der Sauerstoff des Wassers sey schon an und für sich, ohne erst Elektricität in sich aufzunehmen, elektrisch negativer Natur, werde daher vom negativen Pole abgestoſsen, vom positiven angezogen, und umgekehrt verhalte es sich mit dem Wasserstoff des Wassers.

Nach den 2 erstern Ansichten wäre der Sauerstoff der elektropositivste und der Wasserstoff ein sehr elektronegativer Körper; nach den zwei letztern ist umgekehrt der Sauerstoff der elektronegativste und der Wasserstoff ein sehr elektropositiver Körper. In der letztern Bedeutung bedient sich Davy dieser Ausdrücke, und in neuern Zeiten auch Berzelius, der sie früher im umgekehrten Sinne nahm.

Mit der Annahme einer dieser 4 Ansichten ist jedoch die auffallende Erscheinung noch nicht erklärt, daſs die Bestandtheile eines Körpers sich in einer so groſsen Entfernung von einander abgeschieden darstellen. Man kann nicht wohl annehmen, daſs die Zersetzung etwa nur am positiven Pole vor sich geht; denn nach Davy sammeln sich ja selbst dann die elektronegativen Bestandtheile am positiven und die elek-

tropositiven am negativen Pole an, wenn sich die Verbindung nur am negativen oder nur am positiven Pole befindet.

Nach Biot's Annahme theilt sich die im Kreis der Voltaischen Säule befindliche Flüssigkeit in 2 Hälften, von denen die dem negativen Polardrathe zunächst befindliche eine negativ elektrische Spannung erhalte, die andere eine positiv elektrische. Die Bestandtheile der Flüssigkeit streben dann, sich in denjenigen Theil derselben zu begeben, welcher die der ihrigen entgegengesetzte El. enthält, und damit erfolge Zersetzung. Hiergegen wendet De la Rive mit Recht Folgendes ein: 1. Eine bloſse elektrische Spannung in der Flüssigkeit veranlaſst keine Zersetzung, wenn nicht zugleich elektrische Strömung statt findet; namentlich erfolgt keine Zersetzung, wenn man bloſs den einen Pol der Säule in die Flüssigkeit taucht, oder 2 entgegengesetzte Pole von 2 verschiedenen, weiter nicht in Verbindung stehenden, Säulen. 2. Gerade die besser leitenden Flüssigkeiten, in welchen also am wenigsten ein permanenter Zustand entgegengesetzt elektrischer Spannung denkbar ist, sind am leichtesten zersetzbar. 3. Die abgeschiedenen Bestandtheile setzen sich unmittelbar an die Polardräthe ab, und sammeln sich nicht etwa bloſs in den 2 entgegengesetzt elektrischen Hälften der Flüssigkeit. So sieht man die gasigen Bestandtheile sich bloſs an den Polardräthen in Blasen entwickeln; theilt man ferner eine Kochsalzlösung, die mit der Farbe von Kohl oder Veilchen blau gefärbt ist, durch 2 Scheidewände von Blase in 3 Theile, in deren beide äuſserste die Polardräthe gehen, so zeigt sich bloſs in diesen Farbenänderung, nicht in der mittleren Abtheilung.

Grotthuss (*Ann. Chim.* 58, 64) und Henry (*Thoms. Ann.* 1, 465) nehmen daher an, daſs die Zersetzung an beiden Polen gleich thätig ist, und durch die Masse der Flüssigkeit auf eine solche Weise wirkt, daſs ein *Uebereinanderschieben* der Bestandtheile statt findet, so daſs die Verbindung in der Mitte immer neutral ist, und sich nur an den Polen die einzelnen Bestandtheile zeigen können. Gegen diese Erklärung

wendet DE LA RIVE ein, daſs sie nicht anwendbar sey, sobald die mit dem positiven Pole in Verbindung stehende Abtheilung eine andere Flüssigkeit enthalte, als die mit dem negativen Pole verbundene; wenn z. B. erstere schwefelsaures Zinkoxyd, letztere Wasser enthält, so kann in letzterer die Zersetzung und Wiederzusammensetzung des Zinkvitriols nicht mehr statt haben, und da, wo das reine Wasser anfängt, müſste das metallische Zink zum Vorschein kommen. Möglich bleibt es übrigens, wiewohl es nicht wahrscheinlich ist, daſs ein Theil des schwefelsauren Zinkoxyds durch die scheidende Blase in die negative Abtheilung hinüber gelangt, da FISCHER gezeigt hat, daſs die Blase alle wässrige Flüssigkeiten hindurchläſst.

DE LA RIVE nimmt, besonders auf die *S.* 172, 182, 183 erzählten Versuche gestützt, an, daſs aus den 2 Polardräthen 2 entgegengesetzte elektrische Strömungen ausgehen, welche mit groſser Affinität gegen entgegengesetzt elektrische Stoffe begabt sind. Der positive Strom zersetzt bei seinem Austritt aus dem Polardrath das zunächst liegende Atom, bemächtigt sich des sogen. elektropositivern Bestandtheils, wie Wasserstoff, Metall oder Salzbasis, während er Sauerstoff und Säuren frei werden läſst; er reiſst die positivern Bestandtheile mit sich durch die Flüssigkeit fort bis zum negativen Drath, und da er sie nicht mit sich in diesen überführen kann, so verläſst er sie, und sie werden an diesem Drath in Freiheit gesetzt. Umgekehrt wirkt der aus dem negativen Polardrath heraustretende Strom auf das Atom, welches er an seiner Austrittsstelle vorfindet, d. h. er setzt die elektropositivern Bestandtheile in Freiheit, führt die negativern zum positiven Polardrath über, und verläſst sie bei seinem Eintritt in denselben. Die an einem Pole sich ausscheidenden Bestandtheile rühren demnach von 2 Ursachen her, nämlich zur Hälfte von der positiven Strömung, zur Hälfte von der negativen.

Anmerkung über den Magnetismus.

Erfahrungen, welche zu beweisen scheinen, daſs dem Magnetismus nicht aller Einfluſs auf Krystallisation und chemische Verbindung

und Trennung abzusprechen ist, welche aber noch sehr der Bestätigung bedürfen, sind beschrieben worden: von LÜDICKE (*Gilb.* 68, 76); von MASCHMANN u. HANSTEEN (*Gilb.* 70, 234); von MURRAY (*Till. Mag.* 1821, 383, auch *Schw.* 34, 133) und von SCHWEIGGER (*Schw.* 44, 85). Entgegengesetzte Resultate dagegen, welche zu beweisen scheinen, daſs der Magnetismus keineswegs einen solchen Einfluſs ausübt, erhielten BISCHOF (in seinem Lehrb. der reinen Chemie, 1, 66); B. M. (*Phill. Ann.* 3, 39) und CATULLO u. FUSINIERI (*Brugn. Giorn.* 15, 198); — und MURRAY's Versuch, den ungenannten B. M. zu widerlegen (*Phill. Ann.* 3, 120) ist keineswegs genügend.

Zweiter Abschnitt.

Chemie der wägbaren Stoffe.

Die Lehre von den Verbindungen und Trennungen der wägbaren Stoffe ist viel sicherer und weniger Zweifeln unterworfen, als bei den unwägbaren Stoffen, weil erstere gewogen werden können und leichter einschlieſsbar sind.

Die Zahl der bis jetzt bekannten einfachen wägbaren Stoffe beträgt 51; hiervon sind 38 bis 40 metallischer Natur; die nicht metallischen Stoffe erscheinen theils gasförmig, theils in fester Gestalt.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, die unzerlegten Stoffe in eine solche Ordnung zu bringen, daſs die sich in ihren physischen und chemischen Beziehungen verwandteren einander zunächst zu stehen kommen. Hierbei bleibt immer viel Willkührliches, je nachdem man diesem oder jenem Verhältnisse einen gröſsern Werth beilegt; auch würde eine Anordnung der einfachen Stoffe, statt in einer Linie oder Fläche, in einem körperlichen Netze allen Forderungen mehr Genüge leisten.

Die elektrische Reihe von BERZELIUS s. S. 180.

Eine Anordnung auf einer Fläche, welche der Verwandtschaft und Verschiedenheit der Stoffe ziemlich befriedigend entspricht, ist folgende:

Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
Fluor		Kalium
Chlor		Natrium
Iod		Lithium
Selen		Baryum
Schwefel		Strontium
Phosphor		Calcium
Kohlenstoff		Magnium
Boron		Cerium
Silicium		Yttrium
Zirconium		Glycium
Titan		Alumium
Tantal		Uran
Scheel		Eisen
Molybdän		Chrom
Osmium		Mangan
Arsenik		Kobalt
Antimon		Nickel
Tellur		Kupfer
Wismuth		Gold
Zink		Platin
Kadmium		Iridium
Zinn		Rhodium
Blei		Palladium
Quecksilber		Silber

Bei jeder Verbindung kann der eine Stoff mehr als chemisch formendes, der andere mehr als chemisch geformtes Princip angesehen werden; d. h. der eine drückt dem andern, der gleichsam nur als Grundlage dient, bestimmte sowohl physikalische als chemische Charaktere auf. So sind die nicht metallischen Stoffe, welche, sich zu mannigfaltigen Körpern mit den Metallen vereinigend, die Einförmigkeit derselben aufheben, im Verhältnifs zu diesen als formende Principien anzusehen; die Sauerstoffmetalle untereinander, die Chlor-, Iod-, Selen-, Schwefel- und Phosphormetalle untereinander, zeigen viel mehr Aehnlichkeit in physikalischen und chemischen Verhältnissen, als die Verbindungen eines und desselben Metalls mit Sauerstoff, Chlor, Iod, Selen, Schwefel und Phosphor untereinander zeigen.

Unter allen Stoffen spielen der Sauerstoff und der Wasserstoff bei weitem die gröfste Rolle; sie sind für alle übrige Stoffe formend. Diese beiden Stoffe sind den beiden Elektricitäten darin ähnlich, dafs sie bei ihrer Vereinigung unter einander ihre ausgezeichneten Charaktere wechselseitig neu-

tralisiren, um sich zu dem indifferentesten Körper, dem Wasser zu vereinigen, während beide, mit andern Stoffen vereinigt, die 2 wichtigsten Formen chemischer Verbindungen, welche sowohl unter den unorganischen, als unter den organischen Verbindungen vorkommen, nämlich die der *Säuren* und der *salzfähigen Grundlagen, Salzbasen, Alkalien im weitesten Sinne* erzeugen. Jede Säure und Salzbase enthält nämlich entweder Wasserstoff oder Sauerstoff oder auch beide zugleich, und daneben noch 1, 2 oder 3 andere Materien, die man bei den Säuren *säurefähige Grundlagen* nennt, bei den salzfähigen Basen *alkalisirbare Grundlagen* nennen könnte. Sauerstoff und Wasserstoff hingegen können in diesen Verbindungen als die *säuernden Principe* einerseits und als die *alkalisirenden* andrerseits angesehen werden.

Die *Säuren* sind die elektronegativern Verbindungen, welche daher aus ihren Verbindungen mit andern Körpern in der galvanischen Kette meistens am positiven Pole abgeschieden werden. Sie sind fast immer im Wasser auflöslich, bilden mit ihm auch feste Verbindungen in bestimmten Verhältnissen, zeigen sauren Geschmack, oft auch ätzende Wirkung auf den thierischen Körper, verändern mehrere Pflanzenfarben auf eine den Alkalien entgegengesetzte Weise, röthen namentlich Lackmus. — Sie zeigen nur schwache Affinität gegen einander, dagegen eine sehr grofse gegen die salzfähigen Grundlagen.

Die *salzfähigen Grundlagen* sind die elektropositivern Verbindungen, welche daher vorzugsweise am negativen Pole abgeschieden werden; sie haben untereinander nur geringe Affinität; sie vereinigen sich meistens mit Wasser nach bestimmten Verhältnissen zu festen Körpern, und sind zum Theil darin löslich; sie zeigen grofse Affinität gegen die Säuren, neutralisiren sie mehr oder weniger, so wie sie von ihnen neutralisirt werden, und bilden mit ihnen die *Salze* im Allgemeinen.

Nach den Säuren und salzfähigen Basen sind die *Salze* die merkwürdigsten Verbindungen. Man kann sie *Verbindun-*

gen der zweiten Ordnung nennen, sofern sie aus näheren und entfernteren Bestandtheilen bestehen. In ihnen heben sich die entgegengesetzten elektrischen Verhältnisse der Säuren und der Salzbasen mehr oder weniger auf, und sie zeigen daher sowohl für die Sinne, als auch in chemischer Hinsicht ein mehr indifferentes Verhalten. Diese Salze werden *einfach-saure* genannt, wenn in ihnen ein Mischungsgewicht Säure auf ein M.G. Salzbasis enthalten ist; es möge nun hierbei ein neutraler Zustand statt finden — einfach-schwefelsaures Kali —, oder der eine oder der andere Bestandtheil möge vermöge gröſsern elektrischen Vermögens vorwalten — einfach-kohlensaures Kali, einfach-schwefelsaure Alaunerde —. Die Salze heiſsen *saure* oder *säuerliche,* oder *anderthalb-, doppelt-, 3fach-* u. s. w. *saure,* wenn $1^1/_2$, 2, 3 oder mehr M.G. Säure mit einem M.G. Basis verbunden sind, die Säure walte dabei wirklich für die Sinne vor — doppelt-schwefelsaures Kali, — oder das saure Salz zeige ganz neutrale, ja sogar alkalische Eigenschaften, wenn nämlich das elektrische Vermögen der Basis bei weitem das der Säure überwiegt — doppelt-kohlensaures Ammoniak. — Die Salze werden endlich *basische* oder *halb-, drittel-, sechstel-* u. s. w. *saure* genannt, wenn mehrere z. B. 2, 3, 6 M.G. der Salzbasis mit einem M.G. der Säure verbunden sind*).

Die Salze, besonders die einfach-sauren, zeigen häufig noch Affinität gegen andere Salze, und vereinigen sich mit

*) Vor der Entdeckung der chemischen Proportionen verstand man, wie es zum Theil noch jetzt der Fall ist, mit BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 248) unter *neutralen* Salzen, der ursprünglichen Bedeutung gemäſs, alle diejenigen, welche gegen Pflanzenfarben und Geschmack sich weder sauer, noch alkalisch verhalten; unter *sauren* alle auf Pflanzenfarben und Geschmack sauer reagirende, und unter *basischen* solche, die entweder ein alkalisches Verhalten zeigen, oder wenigstens noch mehr Basis enthalten, als eine andere, auch schon neutrale Verbindung von denselben 2 Stoffen. In diesem Sinne giebt es aber höchst wenig neutrale Salze, mit Ausnahme der unauflöslichen, welche eben wegen ihrer Unauflöslichkeit ihren sauren oder alkalischen Charakter nicht äuſsern können; diese eigentliche Neutralität hängt von der respectiven Mächtigkeit der Säuren und Salzbasen ab, und hat keinen Zusammenhang mit der Zahl der Mischungsgewichte, worauf es bei der Eintheilung der Salze am meisten ankömmt.

ihnen zu Verbindungen, die als Ganze krystallisiren. Diese *Verbindungen der dritten Ordnung* ereignen sich a. vorzüglich zwischen solchen Salzen, welche zwar eine verschiedene Salzbasis, aber dieselbe Säure enthalten; *Doppelsalze* oder *Tripelsalze,* sofern in ihnen zwei Basen mit einer Säure verbunden sind. In mehreren Fällen sind 3 salzbare Grundlagen mit derselben Säure vereinigt, wie in manchem Alaun, im rothen Platinsalz u. s. w. — b. Selten finden Verbindungen statt zwischen 2 Salzen, deren Säuren und Grundlagen verschieden sind; z. B. zwischen schwefelsaurem Natron und boraxsaurer Bittererde, wobei noch schwefelsaure Bittererde als dritter Körper in die Verbindung tritt, zwischen verschiedenen Salzen der leicht löslichen Alkalien einerseits, und zwischen der doppelt-kohlensauren Bittererde, oder dem doppelt-kohlensauren Manganoxydul andrerseits. Wilson (*Schw.* 15, 148), L. Gmelin (*Schw.* 15, 261). Man könnte solche Salze *Zwillings*- und *Drillingssalze* nennen.

Die Verbindungen der wägbaren Stoffe sind:

a. *Unorganische.* Diese sind immer nur *binäre,* d. h. sie bestehen entweder blofs aus 2 einfachen Stoffen, oder, wenn sie auch eine gröfsere Zahl derselben enthalten, so lassen sich bei ihnen 2 nähere Bestandtheile unterscheiden, von denen jeder, wenn er nicht einfach ist, in 2 entferntere Bestandtheile zerfällt. Diese Verbindungen lassen sich gröfstentheils künstlich hervorbringen, und gerade diejenigen, welche wir, wenigstens in krystallisirter Gestalt, noch nicht künstlich erzeugen können, wie viele Steinarten, haben sich entfernt von allen lebenden organischen Körpern gebildet.

b. *Organische.* Die organischen Verbindungen bestehen wenigstens aus 3 Bestandtheilen, welche nach einer meistens sehr complicirten Zahl der Mischungsgewichte, *unmittelbar* mit einander zu *ternären, quaternären* u. s. w. *Verbindungen* vereinigt sind. Sie lassen sich nicht durch Kunst nachmachen, einige noch nicht genug bestättigte Erfahrungen abgerechnet, und sind blofs Producte der durch die Lebenskraft der organischen Körper geleiteten Affinität.

Erste Abtheilung.

Chemie der nicht organischen Verbindungen, oder unorganische Chemie.

Die unorganischen Verbindungen sind folgende:

I. *Wasser,* die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff.

II. *Unorganische Säuren.* Verbindungen des Sauerstoffs (*Sauerstoffsäuren*) oder des Wasserstoffs (*Wasserstoffsäuren*) mit einem (*Säuren mit einfachem Säureradical*) oder mehreren (*Säuren mit zusammengesetztem Säureradical*) nicht metallischen (*mineralische Säuren*) oder metallischen (*Metallsäuren*) Stoffen, welche sich mit den Salzbasen zu *sauerstoff*- oder *wasserstoffsauren,* zu *mineral*- oder *metallsauren Salzen* vereinigen.

III. *Unorganische Salzbasen.* Verbindungen des Sauerstoffs mit Metallen, und des Wasserstoffs mit Stickstoff. Sie lassen sich in folgende 3 Classen theilen:

1. *Unorganische Alkalien, Laugensalze.* Sie sind auflöslich in Wasser, haben einen laugenhaften, urinosen Geschmack, wirken höchst ätzend auf thierische Theile, verändern verschiedene Pflanzenfarben auf eine den Säuren entgegengesetzte Weise, färben namentlich Veilchensaft grün, Curcuma und Rhabarber bräunlichroth, Fernambuk violett, und ertheilen der durch Säuren gerötheten Lackmustinctur wieder ihre blaue Farbe. Sie besitzen die gröfste Affinität gegen die Säuren, heben ihre Eigenschaften am vollständigsten auf, und bilden mit ihnen die *Neutralsalze.*

2. *Erden.* Farblos, von einem specifischen Gewicht unter 4 — 5000, feuerbeständig, höchst schwierig schmelzbar, in Wasser unauflöslich, geschmack- und geruchlos, ohne ätzende Wirkung, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Sie zeigen geringere Affinität gegen die Säuren, neutralisiren sie weniger vollkommen, und bilden mit ihnen die *Mittelsalze.*

3. *Salzfähige schwere Metalloxyde.* Häufig gefärbt; häufig von einem specifischen Gewicht über 5000; häufig flüchtig oder leicht schmelzbar; sie zeigen bisweilen Geruch oder metallischen Geschmack; sie sind bisweilen in Wasser auflöslich; sie zeigen fast nie alkalische Reaction auf Pflanzenfarben. Sie besitzen meistens eine geringere Affinität gegen die Säuren, als die Alkalien, neutralisiren sie meistens nur unvollkommen, und bilden mit ihnen schwere, oft gefärbte, oft metallisch schmeckende Salze, die *schweren Metallsalze* *).

IV. Die übrigen Verbindungen des Sauerstoffs und Wasserstoffs mit andern Materien, welche sich weder als Säuren, noch als Salzbasen darstellen, und weniger ausgezeichnet sind.

V. Die Verbindungen der übrigen nicht metallischen Stoffe untereinander, z. B. zu Schwefelkohlenstoff, Chlorphosphor, Iodstickstoff u. s. w.

VI. Die Verbindungen der übrigen nicht metallischen Stoffe mit den Metallen zu Kohlenstoff-, Boron-, Phosphor-, Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor-, Fluor- und Cyan-Metallen.

VII. Die Verbindungen der Metalle untereinander zu Legirungen.

Die unter den Classen I bis VII angegebene Verbindungen sind häufig fähig, sich theils mit Verbindungen derselben Classe, theils mit Verbindungen anderer Classen zu vereinigen. So gehen die elektronegativern Säuren mit den minder elektronegativen einige lose Verbindungen ein, in welchen die letztern die Rolle einer Salzbasis übernehmen (Schwefelsäure, Boraxsäure). Die elektropositivern Salzbasen vereinigen sich mit den minder elektropositiven, welche eine Säure vertreten, zu mannigfaltigen salzähnlichen Verbindungen (Kup-

*) Kaum läfst sich zwischen Alkalien und Erden, und zwischen Erden und einigen Oxyden der schweren Metalle eine bestimmte Gränze ziehen. — Nicht einmal die Gränze zwischen Säure und salzfähiger Basis ist scharf; ein Körper, der sich gegen einen elektronegativern als Basis zeigt, erscheint gegen einen elektropositivern als Säure; z. B. Bleioxyd gegen Salpetersäure und wieder gegen die Alkalien.

feroxyd - Ammoniak, Alaunerde - Kali u. s. w.). Auch sind häufig der Verbindung fähig: 2 oder mehrere Schwefelmetalle mit einander, eben so verschiedene Chlormetalle mit einander, Chlormetalle oder Iodmetalle mit Schwefelmetallen u. s. f.

Zu den Vereinigungen zweier oder mehrerer Verbindungen aus verschiedenen Classen gehören vorzüglich folgende: Das Wasser verbindet sich mit Säuren, Salzbasen und Salzen. Die Säuren verbinden sich, wie bereits erwähnt, mit den Salzbasen zu Salzen. Die Salze sind mit einigen Chlor- und Fluormetallen verbindbar. Die Salzbasen vereinigen sich selten mit den Verbindungen des Chlors mit andern nicht metallischen und metallischen Stoffen. Mehrere Schwefelmetalle sind mit Metall-Legirungen vereinbar.

Mit den hier im Allgemeinen aufgeführten Verbindungen haben sich die Affinitäten fast gänzlich erschöpft, und die unorganische Chemie findet hier ihr Ende.

Erste Unterabtheilung.

Nichtmetallische einfache Stoffe.

Die nichtmetallischen einfachen Stoffe, welche, mit Ausnahme des Sauerstoffs, bisweilen *Inflammabilien*, und von Berzelius *Metalloide* genannt werden, stellen theils gasförmige, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und vielleicht auch Fluor, theils feste Körper dar; letztere sind entweder durchsichtig, wie Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, oder undurchsichtig, wie Boron, (sofern sich dieses bloſs in staubiger Form erhalten läſst), oder sehr wenig durchscheinend und metallglänzend, wie Selen und Iod, welche sich jedoch, so wie die übrigen nicht metallischen Stoffe durch Nichtleitungsfähigkeit für Elektricität von den Metallen unterscheiden.

Erstes Kapitel.

Sauerstoff.

Priestley Exper. and Observ. on differ. kinds of air. London 1775 — 77. 2, 29; 3, 1.
— Exper. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy. London 1779. 1, 192.
Scheele Abhandlung von der Luft und dem Feuer.
— neue Bemerkungen. *Crell Ann.* 1785, 2, 229 u. 291.
Lavoisier's Abhandlungen. *Crell chem. Journ.* und *Crell Annalen.*
— System der antiphlogistischen Chemie, übers. v. Hermbstädt 1803. 1, 29 bis 122.
Berzelius über die elektrochemische Theorie. *Schw.* 6, 119.
Grotthuss über Synthesis des Wassers und über Windbüchsenlicht. *Gilb.* 33, 212; ferner *Schw.* 4, 238 und *Gilb.* 58, 345. Ferner *Gilb.* 69, 241.
Davy über die Flamme. *Schw.* 20, 134 u. 175; auch *Gilb.* 56, 113 u. 225.
Ueber Einleitung der Verbrennung durch Platin u. s. w. s. Erman, *Abhandl. der Akad. d. W. in Berlin für* 1818 u. 19. S. 368. — Döbereiner, *Schw.* 34, 91; 38, 321; (auch *Gilb.* 74, 269); *Schw.* 39, 159; 42, 60; *Kastn. Arch.* 2, 225; ferner: Ueber neuentdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins u. s. w. Jena 1823. — Dulong u. Thénard, *Ann. Chim. Phys.* 23, 440; auch *Gilb.* 76, 83. — *Ann. Chim. Phys.* 24, 380; auch *Schw.* 40, 229; *Gilb.* 76, 89; *Kastn. Arch.* 1, 81. — Pleischl, *Schw.* 39, 142, 201 u. 351 (letzteres auch *Gilb.* 76, 98); *Repert.* 17, 97. — C. G. Gmelin, *Schw.* 38, 515. — Pfaff, *Schw.* 40, 1. — Dana, *Sill. am. J.* 8, 198; auch *Schw.* 43, 380. — Schweigger, *Schw.* 39, 223; 40, 10 u. 287. — Karmarsch, *Gilb.* 75, 83. — Chladni, *Gilb.* 61, 346; 75, 98. — Blundell, *Pogg.* 2, 216. — Stratingh, *Repert.* 21, 410. — van Dyk, *Repert.* 21, 235. — Wöhler, *Pogg.* 1, 121 u. *Berzelius 4ter Jahresber.* 69. — Magnus, *Pogg.* 3, 81. — Turner, *Edinb. phil. J.* 1824; auch *Pogg.* 2, 210.

Synonyme. Säurerzeugender Stoff, Oxigène, Oxygenium (Lavoisier); und, sofern er als Gas erscheint: Sauerstoffgas, Lebensluft, (Condorcet), reine Luft, Feuerluft (Scheele), dephlogistisirte Luft (Priestley), Gas oxigène, Gas oxygenium.

Geschichte. Wurde 1774 von Priestley, 1775 von Scheele entdeckt. Lavoisier erforschte am genauesten seine chemischen Verhältnisse, und erbaute hierauf eine sehr einfache Verbrennungstheorie, welche von Berzelius, der elektrochemischen Ansicht gemäfs, abgeändert wurde. Grotthuss und vorzüglich H. Davy erweiterten die Kenntnifs von der Natur des Verbrennungsprocesses und vorzüglich der Flamme. E. Davy's Entdeckung eines Platinpräparats, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung des Weingeistes veranlafst, und eine ähnliche Beobachtung von Erman leitete Döbereiner zu der Entdeckung, nach wel-

cher fein vertheiltes Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung einiger gasförmiger Stoffe zuwege bringt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist von allen Stoffen der in der gröfsten Menge vorkommende; er macht wenigstens $^1/_3$ von unsrer festen Erde aus, so weit wir sie kennen; das Wasser enthält 0,89, und die Luft über 0,23 dem Gewicht nach von diesem Stoffe; er ist ein wesentlicher Bestandtheil sämmtlicher organischer Körper.

Darstellung. Das reinste Sauerstoffgas erhält man durch behutsames Erhitzen von schwachbefeuchtetem (damit die entstehenden Wasserdämpfe die Luft austreiben, Gay-Lussac u. v. Humboldt) chlorsaurem Kali, welches 0,39 Sauerstoffgas liefert, in einer, wegen des plötzlichen Aufblähens, 16mal so weiten gläsernen Retorte (s. Bucholz, *Schw.* 6, 219); — etwas minder reines durch Glühen von Quecksilberoxyd, welches 0,07 Sauerstoffgas liefert, in einer mit Lehm und Kuhhaaren beschlagenen gläsernen Retorte; — defsgl. durch Glühen von krystallinischem Braunstein, welcher, wenn er ein graues Pulver giebt (Manganhyperoxyd), 0,12, wenn er ein braunes Pulver giebt (Manganhyperoxydul-Hydrat), 0,03 Sauerstoffgas liefert, welches jedoch im Anfang mit kohlensaurem Gas gemengt zu seyn pflegt (der dichte Braunstein ist besonders reich an Kohlenstoff, und giebt daher oft mehr kohlensaures, als Sauerstoffgas), in einer beschlagenen gläsernen, oder irdenen (die jedoch meist poros ist), oder am besten eisernen Retorte, oder in einem Flintenlaufe; — defsgl. durch Erhitzen des Braunsteins mit gleichviel Vitriolöl in einer beschlagenen oder unbeschlagenen gläsernen Retorte, wo man vom Manganhyperoxyd 0,18, vom Hyperoxydulhydrat 0,09 Sauerstoffgas erhält. — Das unreinste, besonders gegen das Ende des Processes mit viel Stickgas gemengte, Sauerstoffgas entwickelt sich beim Glühen des Salpeters in gläsernen oder eisernen Gefäfsen.

Die Oeffnungen der Gefäfse stehen in luftdichter Verbindung mit einer gekrümmten Röhre, welche das sich entwickelnde Gas unter Wasser leitet.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Specifisches Gewicht *S.* 136. Lichtbrechende Kraft *S.* 139. — Bei einer plötzlichen Com-

pression zeigt es nach Saissy im vorzüglichsten Maafse die Eigenschaft zu leuchten. — Brennende Körper brennen in ihm viel lebhafter, als in der Luft; Thiere leben länger in diesem Gase, als in einer gleichen Luftmenge eingeschlossen. — Es ist geschmack- und geruchlos.

Verbindungen. Der Sauerstoff ist mit sämmtlichen übrigen einfachen Stoffen verbindbar, einen noch weniger bekannten, das Fluor ausgenommen. Viele derselben haben zu keinem andern Stoffe eine so grofse Affinität, wie zum Sauerstoff; derselbe zeigt im Ganzen gegen die elektropositivern Körper eine gröfsere Affinität, als gegen die elektronegativern; doch folgt die Affinitätsgröfse nicht ganz der von Berzelius aufgestellten elektrischen Reihe (*S.* 180), da z. B. der Kohlenstoff eine gröfsere Affinität gegen den Sauerstoff hat, als viele elektropositive Stoffe.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen erfolgt nicht in allen Fällen, wo Berührung statt findet; sie wird durch Wärme, Licht, Elektricität, Compression oder Ausdehnung, oder durch die Gegenwart eines festen Körpers in einem besondern Zustande veranlafst. vgl. *S.* 27, 28, 76 u. 176.

Die wenigsten Stoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff verbindbar, und auch diese nicht bei einer gewissen noch niedrigeren Temperatur. Die Temperatur, welche erforderlich ist, um die Verbindung der Stoffe mit dem Sauerstoff einzuleiten, oder der *Verbrennungspunct*, ist nicht nur je nach den verschiedenen Stoffen verschieden, sondern auch bei denselben Stoffen, je nachdem die Verbindung eine langsame oder eine rasche seyn soll. So zeigt Phosphor die langsame Verbindung mit Sauerstoff, oder die *langsame Verbrennung* schon bei 25°, die *rasche* erst bei 60°, und die Kohle verbrennt langsam noch unter der Glühhitze. — Stickstoff läfst sich nur unter gewissen Umständen durch Temperaturerhöhung mit Sauerstoff vereinigen, Chlor und Iod gar nicht durch Erhitzung, sondern nur auf indirectem Wege.

Ob die wenigen Verbindungen des Sauerstoffs mit andern Stoffen durch das Licht, durch dieses als solches, oder durch die Wärme, die es hervorruft, veranlafst werden, ist noch unentschieden (*S.* 79).

Die meisten durch Elektricität bewirkten Verbrennungen sind aus der dabei gegebenen Wärme zu erklären, jedoch nicht die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff (*S.* 177).

Compression, die nicht zugleich mit Temperaturerhöhung verbunden ist, scheint diese nicht zu ersetzen, sofern das bei gewöhnlicher Ausdehnung schon bei 116,7° entzündliche Phosphorwasserstoffgas im Minimum, mit Sauerstoffgas gemengt und 15fach verdichtet, bei 18° keine Veränderung erleidet, im Gegentheil entzündet sich das Gemenge dieses Gases mit Sauerstoffgas, wenn es ausgedehnt wird, schon bei 20°, so wie auch Phosphor unter gewissen Umständen beim Verdünnen der Luft, in welcher er sich befindet, bei gewöhnlicher Temperatur die rasche Verbrennung zeigt.

Befindet sich ein Gemeng aus Sauerstoffgas und einem brennbaren Gase in Berührung mit verschiedenen festen Körpern, so geht die Verbindung zwischen Sauerstoff und dem Substrat des brennbaren Gases an der Oberfläche der festen Körper schon bei niederer Temperatur vor sich; es erfolgt hier eine langsame Verbrennung. Durch diese wird die Temperatur des festen Körpers gesteigert, so dafs hierdurch der Verbrennungsprocefs nicht blofs beständig unterhalten, sondern beschleunigt wird. Endlich kann hierbei der feste Körper eine so hohe Temperatur annehmen, dafs mittelst derselben eine rasche Verbrennung bewirkt wird.

So fand schon Davy, dafs ein Gemenge aus Sauerstoffgas oder Luft einerseits, und Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem, Cyan-, Blausäure-, Weingeist-, Aether-, Steinöl- oder Terpenthinöl-Gas andrerseits an einem feinen Platinblech oder spiralförmig gewundenen feinen Platindrath, welche nicht bis zum Glühen erhitzt sind, zur langsamen Verbrennung gelangt, dafs durch die hierbei entwickelte Wärme das Platin zum lebhaften Glühen kömmt, und bei gewissen Gasen zuletzt eine rasche Verbrennung eintritt. Auch fand er, so wie schon früher Grotthuss, dafs das Gemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in einer Glasröhre nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, sich, ohne bemerkliche Feuerentwicklung, innerhalb einer oder mehrerer Minuten zu Wasser verband. Erman zeigte, dafs der Platindrath blofs die Temperatur von 50 bis 51° C. zu haben braucht, um die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff einzuleiten. Endlich entdeckte Döbereiner, dafs frischgeglühtes schwammiges Platin (wie es nach dem Glühen des Chlorplatin-Salmiaks zurückbleibt), schon in der Kälte erst die langsame, dann, unter günstigen Umständen, die rasche Verbrennung des mit Sauerstoffgas oder Luft gemengten Wasserstoffgases zuwege bringt. Aus Döbereiner's, Pleischl's und Dulong's u. Thénard's Versuchen ergiebt sich, dafs diese Eigenschaft, wiewohl in minderem Grade, so dafs meistens die Temperatur etwas, jedoch nie bis zum Verbrennungspunct, erhöht werden mufs, andern festen metallischen und nicht metallischen Stoffen, wie dem Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold, Silber, Kobalt, Nickel, der Kohle, dem Bimstein, Porcellan, Glas, Bergkrystall und

Flufsspath zukömmt. (Das Weitere s. bei den verschiedenen brennbaren Gasarten, vorzüglich beim Wasserstoffgas) *).

Dafs auch die feinere mechanische Vertheilung manche Stoffe fähig macht, bei niederer Temperatur zu verbrennen, zeigen folgende Erfahrungen: Reducirt man Kobalt-, Nickel- oder Eisenoxyd durch Wasserstoffgas bei einer nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur von ungefähr 360°, oder erhitzt man kleesaures Eisen in verschlossenen Gefäfsen nicht ganz bis zum Glühen, wobei Eisen zurückbleibt, so zeigt sich das erhaltene metallische Pulver bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Erglimmen verbrennlich; wendet man zu dieser Reduction Glühhitze an, oder wird das unter der Glühhitze reducirte Metall nachher in Wasserstoffgas geglüht, so zeigt sich keine so leichte Verbrennlichkeit, (vielleicht, weil sich bei dieser Temperatur das Metall zu dichteren Massen vereinigt), aufser, wenn dem Metalloxyd etwas Alaunerde oder Süfserde beigemengt ist (deren Zwischenlagerung das

*) Zur Anstellung dieser Versuche bedient man sich folgender Weisen: 1. Schwammiges Platin, an das Ende eines Draths befestigt, hängt in einem Glaskolben, den man luftleer pumpt, und in welchen man dann das Gemenge von Sauerstoffgas und brennbarem Gas treten läfst. 2. Ein solches Gasgemenge befindet sich über Quecksilber, und man schiebt das am Drath befestigte schwammige Platin zu ihm hinauf; oder man läfst ein Stück des schwammigen Platins für sich in dem Quecksilber in die Höhe steigen; formt man aus dünnem Thonbrei und Chlorplatin-Salmiak oder Salmiak und schwammigem Platin Kugeln, und glüht sie gelinde, so eignen sich diese am besten zu diesem Zwecke, und sind wiederholt anwendbar. 3. Man leitet auf das in einer Glasschale oder einem Trichter befindliche schwammige Platin das mit Sauerstoffgas oder Luft gemengte Gas. 4. Man befestigt den Platinschwamm an feinen Platindrath (zu diesem Zwecke kann man den Platindrath einigemal spiralförmig winden, dann in zerriebenen, mit Wasser zu einem Brei angemachten Chlorplatin-Salmiak tauchen, dafs er dick überzogen wird, und glühen); hiergegen leitet man den Strom eines brennbaren Gases, welches, mit der umgebenden Luft gemengt, mit dem Platin in Berührung kömmt. 5. Man wickelt feinen Platindrath 3 bis 8mal spiralförmig um einen dünnen Glasstab oder eisernen Stift, so dafs sich die Windungen sehr nahe sind, nimmt ihn ab, und setzt ihn auf die Spitze einer Glasröhre, aus welcher das brennbare Gas heraus in die Luft tritt, oder man umgiebt mit seinen untersten Windungen das Ende eines Dochts, welcher mit einer brennbaren und verdampfbaren Flüssigkeit, wie Weingeist, Aether, flüchtigem Oel in Berührung steht; oder man steckt auch das Ende des Drathes in die Mitte dieses Dochtes, oder in ein Haarröhrchen, in welchem die Flüssigkeit aufsteigt. 6. Man schmelzt ein Dreieck von feinem Platinblech (*Lamina*) mit seiner einen Ecke in einen feinen Glasstab, als Handhabe, und hält das Blech über die Oeffnung, aus welcher brennbares Gas in die Luft tritt, oder über eine verdampfende Flüssigkeit, wie Weingeist oder Aether. — Wie mit dem Platin, so verfährt man mit den übrigen Metallen.

Zusammenschweifsen des Metalls hindert, welche Erden übrigens hierbei nicht zu Metall reducirt werden). Das bei sehr niederer Temperatur durch Wasserstoffgas reducirte Kupfer bedeckte sich auch einmal an der Luft mit Oxyd, jedoch ohne sich zu entzünden. Das durch Wasserstoffgas reducirte Eisen absorbirt mehrmals seinen Umfang an kohlensaurem Gase; hierdurch verliert es seine Entzündlichkeit, die es aber durch Erwärmen in Wasserstoffgas wieder erhält. Die leichte Entzündlichkeit läfst sich auf 2 Arten erklären: 1. Das durch Wasserstoffgas reducirte Metall behält einen Theil dieses Gases absorbirt; an der Luft veranlafst es dessen Verbindung mit Sauerstoff (nach Art des Döbereiner'schen Processes); und hierdurch wird so viel Wärme entwickelt, dafs das Metall entzündet wird. Allein das durch Erhitzen von kleesaurem Eisenoxydul erhaltene Eisen kann kein Wasserstoffgas absorbirt enthalten; und, auch wenn man das Metall in Wasser wirft, dann das Wasser durch Verdampfen entfernt, zeigt sich noch Entzündung an der Luft. 2. Das der Luft dargebotene Metall absorbirt, gleich jedem anderen porosen Körper, dieselbe auf mechanische Weise, und zwar vielleicht vorzüglich reichlich und heftig das Sauerstoffgas; die mit der Verdichtung desselben verbundene Wärmeentwicklung bewirkt die Entzündung. War das Metall zuvor mit kohlensaurem Gase gesättigt, von dem es vielleicht mehr verschluckt, als von Sauerstoffgas, so kann es sich in der Luft nicht mehr erhitzen. Magnus. (Auch die blofse feine Vertheilung könnte die Ursache seyn, eben so, wie fein vertheilte Alaunerde in Säure löslich ist, nicht die krystallisirte. Gm.). So fand auch Wöhler verschiedene feine Gemenge von Kohle und verschiedenen Metallen noch unter der Glühhitze entzündlich.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit andern Stoffen erfolgt meistens mit sehr lebhafter Wärme- und Lichtentwickelung, und führt besonders in diesem Falle den Namen der *Verbrennung*. Die Menge von Wärme, die ein und derselbe Körper bei seiner Verbindung mit Sauerstoff entwickelt, ist ohne Zweifel gleich grofs, die Verbrennung erfolge langsam oder schnell, sobald nur die Verbindung mit dem Sauerstoff nach demselben Verhältnisse erfolgt; nur ist in ersterem Falle die Intensität viel geringer, wodurch die Wärme oft unbemerklich wird. Dasselbe gilt vom Lichte; dasselbe ist um so stärker je rascher die Verbrennung, und es verschwindet um so mehr, je langsamer sie erfolgt, wahrscheinlich, weil es sich dann blofs als Wärme äufsert. Warum dennoch Phosphor und wenige andere Körper, wie

leuchtendes Holz u. s. w. bei ihrer langsamen Verbrennung, wobei wenig Wärme frei wird, deutliches Licht entwickeln, ist noch nicht erklärt. — Bei *verschiedenen* Stoffen scheint die beim Verbrennen entwickelte Wärmemenge in einem geraden Verhältnisse zu stehen mit der Affinitätsgröfse des Sauerstoffs zu den übrigen Stoffen, so dafs demnach die elektropositiveren Stoffe am meisten Feuer erzeugen, während die nur schwierig mit Sauerstoff verbindbaren elektronegativeren Körper, wie Chlor, Iod und Stickstoff sich mit ihm ohne merkliche Wärmeentwickelung, also ohne eigentliche Verbrennung zu vereinigen scheinen. — Hat sich ein Körper schon mit einem oder einigen Mischungsgewichten Sauerstoff vereinigt, so entwickelt er bei der Aufnahme von noch mehr Sauerstoff weniger Feuer (Kohlenoxydgas), oft auch kein bemerkbares (Bleioxyd), so wie auch nach dem *S.* 61 angeführten Gesetze die Affinität zum Sauerstoff abnimmt. — Tritt an a gebundener Sauerstoff an b, so entwickelt sich hierbei weniger Wärme, als wenn sich freier Sauerstoff mit b vereinigte, und zwar beträgt wohl dies Weniger genau so viel, als sich Wärme bei der Verbindung des Sauerstoffs mit a entwickelte. Der an Stickstoff, Iod und Chlor gebundene Sauerstoff entwickelt bei seinem Uebertritt an andere Materien am meisten Wärme, weil er bei seiner Verbindung mit diesen 3 Stoffen nur höchst wenig Wärme zu entwickeln scheint.

Das sich bei der Verbrennung einstellende Feuer erscheint entweder als ein *Glühen,* wenn der verbrennende Körper vor dem Verbrennen nicht in elastisch-flüssigen Zustand übergeht (Kohle, Eisen); oder als eine *Flamme,* wenn er sich zuvor in Dampf oder Gas verwandelt. Die Flamme ist also eine glühende elastische Flüssigkeit, deren Temperatur oft weit über die Weifsglühhitze geht, da z. B. ein feiner Platindrath, 0,05 Zoll von einer Weingeistflamme entfernt, nach Davy weifsglühend wird. — Die Helle einer Flamme entspricht nicht immer ihrer Temperatur, da z. B. Wasserstoffgas mit der blassesten Flamme und der höchsten

Wärmeentwickelung verbrennt. Alle diejenigen Flammen erscheinen blafs, in welchen sich kein fester Körper befindet; ein Platindrath, Amianth oder hineingeworfenes Zinkoxyd wird in ihnen weifsglühend, und bewirkt dadurch stärkere Erhellung; alle Flammen, in denen sich ein fein vertheilter fester Körper bildet, zeigen durch Weifsglühen desselben lebhaften Glanz. Davy.

Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Schwefel und Weingeist brennen mit matter Flamme; mit glänzender brennen Phosphor und Zink, bei denen sich Phosphorsäure und Zinkoxyd bildet, ölerzeugendes Gas, Aether, flüchtige Oele, Fette und Harze, bei denen sich im Innern der Flamme Rufs absetzt, welcher zwar später verbrennt, aber immer wieder von neuem ersetzt wird. Davy. Die Flamme der genannten kohlenstoffhaltigen Körper, z. B. des Kerzenlichts, besteht aus 3 Theilen: a. Im Innern befindet sich der durch die Hitze zersetzte Talg in Gasgestalt, unter der Glühhitze; dieser innere Kegel ist b. mit einem höchst glänzenden Mantel von weifsglühendem Rufse umzogen. c. Diesen Mantel umgiebt, unten am deutlichsten, eine sehr blasse Flamme; diese bezeichnet den Ort, wo die Verbindung zwischen dem von aufsen zutretenden Sauerstoff und der von innen sich entwickelnden brennbaren Materie erfolgt, und ist daher auch bei weitem der heifseste Theil. — Bläst man mit dem Löthrohr in die Flamme, so wird die Verbrennung vorzüglich in ihrer Mitte erfolgen, und der höchst heifse Theil c wird also den innern bläulichen Kegel der Löthrohr-Flamme bilden, deren Hitze an der Spitze desselben am gröfsesten ist. Symm, Porret (*Thoms. Ann.* 8, 221 u. 9, 337). — Wenn man bei einer kohlenstoffhaltigen Gasart, wie Steinkohlengas, den Absatz von Rufs dadurch hindert, dafs man sie mit genug Luft mengt, so verbrennt sie mit mattem Lichte. Davy.

Die Farbe der Flamme hängt theils von ihrer Temperatur, theils von der Natur der darin befindlichen Stoffe ab.

Kaltes Kohlenoxydgas giebt beim Verbrennen eine blaue Flamme, zuvor erhitztes eine gelbrothe. Wasserstoffgas und andere Gase, die beim Verbrennen mehr Wärme entwickeln, als das Kohlenoxydgas, zeigen, auch in der Kälte entzündet, eine gelbrothe Flamme. Die blaue Flamme an der Basis eines Kerzenlichts deutet ebenfalls auf niedrigere Temperatur. Beim Glühen fester Körper zeigt sich das umgekehrte Farbenverhältnifs; Kohle und andere feste Körper, schwach glühend, strahlen ein dunkelrothes Licht aus (*dunkle* oder *schwache Rothglühhitze*), bei stärkerer Hitze ein gelbrothes (*helle* oder *starke Rothglühhitze*), dann ein gelbes (*schwache Weifsglüh-*

hitze), dann ein gelbweifses, und zuletzt ein bläulichweifses (*starke Weifsglühhitze)*.

Durch Zusatz von Boraxsäure zu Weingeist wird die Farbe seiner Flamme grün, oder, wenn er stärker erhitzt wird, gelb; salzsaurer Strontian und Kalk färben die Weingeistflamme roth, salzsaurer Baryt gelb, Chlorkupfer im Maximum lebhaft roth, mit grünem und blauem Rande. Die Flammen anderer brennbarer Körper werden auf ähnliche Weise verändert. In allen diesen Fällen verflüchtigt sich ohne Zweifel etwas von dem zugesetzten Körper; ob in unzersetztem Zustande, so dafs blofs die Gegenwart von Boraxsäure, salzsaurem Strontian, Chlorkupfer u. s. w. in der Flamme deren Farbe verändert, oder zersetzt, so dafs Boron, Strontium, Calcium, Baryum und Kupfer reducirt in die Flamme gelangen, hier verbrennen und dabei eine andere Farbe erzeugen, ist nicht ausgemacht. Davy vermuthet das Letztere.

Ob, nachdem die langsame oder rasche Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff durch Temperaturerhöhung eingeleitet ist, dieselbe fortdauert, auch wenn man aufhört, von aufsen Wärme zuzuführen, dieses hängt im Allgemeinen davon ab, ob die Wärme, die ein Körper bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff in einer gegebenen Zeit entwickelt, der Wärmemenge gleichkömmt, welche in derselben Zeit in die benachbarten Körper überströmt, und ob also der Körper auf der zum Verbrennen nöthigen Temperatur bleibt; und im Besondern: 1. von der Differenz zwischen der Temperatur, bei der der Körper langsam oder rasch mit Sauerstoff verbindbar ist, und der äufsern; 2. von der Menge von Wärme, die er beim Verbrennen entwickelt; 3. von der Verdünnung oder Verdichtung des Sauerstoffgases; 4. von seiner verschieden starken Mengung mit fremdartigen, nicht zur Verbrennung beitragenden Gasarten; und 5. von der Gegenwart fester oder tropfbar-flüssiger, Wärme ableitender Körper.

Zu 1. Eisen oder Diamant, die zum raschen Verbrennen der Weifsglühhitze bedürfen, in der Luft bis zum Verbrennen erhitzt, verlöschen bei aufhörender Erhitzung von aufsen, während Schwefel und andere leicht entzündliche Körper zu brennen fortfahren. — Weil zu der langsamen Verbrennung an Platin und andern festen Körpern niedrigere Temperatur erforderlich ist, als zu der raschen, so setzt sich erstere bei schicklicher Vorrichtung auch unter Umständen fort, unter welchen das rasche Verbrennen aufhört.

Zu 2. Das Kohlenoxydgas, welches eben so leicht entzündlich ist, wie das Wasserstoffgas, zeigt seine rasche Verbrennung nur ungefähr bis zu 4facher Verdünnung, weil bei seinem Verbrennen weit weniger Wärme frei wird (vgl. *S.* 149). Davy.

Zu 3. Durch eine gewisse Verdünnung wird die Unterhaltung der Verbrennung aufgehoben, weil die Verbindung und also auch die Wärmeentwicklung langsamer erfolgt. Knallluft (ein Gemeng von 2 Maafsen Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas) verpufft bei 18facher Verdünnung nicht mehr durch den elektrischen Funken. Davy. Wasserstoffgas, mit Luft im richtigen Verhältnisse gemengt, läfst sich bei 5 Zoll Luftdruck nicht mehr entzünden. Grotthuss. Wasserstoffgas, in Luft überströmend, zeigt das rasche Verbrennen bei 4facher Verdünnung der Luft mit gröfserer Flamme, als zuvor, verlischt jedoch bei 7—8facher Verdünnung; der brennende Dampf von Weingeist, Aether oder Wachs, verlischt unter diesen Umständen bei 5 bis 6facher Verdünnung; hydrothionsaures Gas bei 7facher Verdünnung; Schwefel zeigt das rasche Verbrennen bis zu 15facher Verdünnung der Luft, Phosphor bis zu 60facher, während das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas noch im vollkommensten Vacuum der Luftpumpe ein blitzähnliches Leuchten hervorbringt. Das langsame Verbrennen an Platin zeigt Kohlenwasserstoffgas bis zur 4fachen, Kohlenoxydgas bis zur 6fachen, Alkohol-, Aether- und Wachs-Dampf bis zur 8fachen, ölerzeugendes Gas bis zur 10 bis 11fachen, Wasserstoffgas bis zur 13fachen und Schwefeldampf bis zur 20fachen Verdünnung der Luft. — Durch Temperaturerhöhung wird die Gränze der Entzündlichkeit noch weiter hinausgerückt, so dafs 18fach verdünnte Knallluft, bis zum Glühen erhitzt, beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens einen Schein, wie von Verbrennung entwickelt. Davy. Nach Grotthuss wird umgekehrt die Verbrennlichkeit durch Erwärmung vermindert, sobald diese eine Ausdehnung bewirken kann, so dafs z. B. ein in der Torricellischen Leere ausgedehntes Gemenge von Wasserstoffgas und Luft, welches bei gewöhnlicher Temperatur durch den elektrischen Funken noch entzündlich ist, durch Wärme noch weiter ausgedehnt, unentzündlich wird. Er nimmt daher, wenn freie Ausdehnung gestattet ist, an, die Wärme habe 1. ein Vermögen, den Körper auszudehnen, und dadurch minder entzündlich zu machen, und 2. ein Vermögen, seine Entzündung zu veranlassen. Die Ausdehnung befolge eine arithmetische, die Entzündlichkeitsvermehrung eine geometrische Progression, daher letztere bei einer gewissen Erhitzung, welche jedoch, wenn das Gasgemenge zuvor in der Torricellischen Leere ausgedehnt war, eine sehr bedeutende seyn wird, obsiegen müsse. — Dagegen entzündet sich nach Davy über Quecksilber befindliche Knallluft bei allmäligem Erhitzen, wodurch sie auf das 2,5fache ausgedehnt wird, durch die zuletzt eintretende Rothglühhitze; er nimmt bei Grott-

HUSS's Versuch Gegenwart von Wasser- oder Quecksilberdampf als Hindernifs des Verbrennens an.

Zu 4. Fremdartige beigemengte Gasarten, die nichts zum Verbrennen beitragen, nehmen einen Theil der durch die Verbrennung erzeugten Wärme auf, und werden um so eher die Temperatur unter den Verbrennungspunct herabbringen, je gröfser ihre Menge, ihre Wärmecapacität und ihre Beweglichkeit. — Im Sauerstoffgas brennen die Körper nicht nur weit lebhafter, als in der Luft, welche ungefähr nur 1 Maafs Sauerstoffgas auf 4 M. Stickgas enthält, sondern es verlöschen auch Eisen und Diamant in der Luft, die im Sauerstoffgas zu brennen fortfahren. — In 4 bis 5fach verdichteter Luft, die demnach 1 Maafs Sauerstoffgas enthält, verbrennen wegen der Wärmeentziehung durch das Stickgas Lichter, Wasserstoffgas, Schwefel, Kohle und Eisen nicht lebhafter, als wenn nicht comprimirter Luft $^1/_5$ Maafs Sauerstoffgas zugefügt wäre. — 1 Maafs Knallluft ist nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündlich, wenn ihm beigemengt ist: $^1/_2$ M. ölerzeugendes Gas, oder $^5/_6$ Fluorsiliciumgas, oder 1 M. Kohlenwasserstoffgas, oder 2 M. hydrothionsaures, oder salzsaures Gas, oder 8 M. überschüssiges Wasserstoffgas, oder 9 M. überschüssiges Sauerstoffgas, oder 11 M. Stickoxydulgas, DAVY; (nach HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC, *Gilb.* 20, 49, hört die Entzündlichkeit von 1 M. Knallluft auf bei Zumengung von 5 M. Sauerstoffgas, oder von 4,7 M. Wasserstoffgas); 5 Maafse Wasserdampf heben noch nicht die Entzündlichkeit von 1 M. Knallluft auf. — Kohlenwasserstoffgas ist nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündlich, wenn es, statt mit 2 M. Sauerstoffgas, die es zum Verbrennen nöthig hat, mit 11 Maafsen gemengt ist. — Ein Kerzenlicht verlischt in Luft, der $^1/_6$ Maafs salzsaures Gas, oder $^1/_{10}$ Fluorsiliciumgas beigemengt ist. — Brennen Materien in einem eingeschlossenen Luftraume, so wird durch Verzehrung des Sauerstoffs das Verhältnifs des Stickgases vermehrt und dadurch Erlöschen bewirkt werden. In einem und demselben Luftraume erlischt zuerst ein Kerzenlicht, dann das Wasserstoffgas, dann der Schwefel, während das langsame Verbrennen des Phosphors auch bei der geringsten Menge von Sauerstoffgas fortwährt. DAVY.

Zu 5. Feste brennende Körper erlöschen auf gutleitenden Unterlagen, z. B. glühende Kohlen auf gröfsern Metallmassen. — Ein Gemeng aus brennbaren Gasarten und Sauerstoffgas läfst sich in sehr engen Röhren nicht entzünden, weil ihre Wandungen zu rasch abkühlen (hierauf beruht das Newmann'sche Gebläse). Aus demselben Grunde verbreitet sich die Entzündung eines Gemengs von brennbarem Gas und gemeiner Luft häufig nicht durch die Löcher eines Metallgeflechts *); doch erfolgt dieses um so eher, bei

*) Unwahrscheinlichere Erklärungsweisen dieser Erscheinung von MURRAY und GROTTHUSS s. *Gilb.* 69, 236 u. 241.

je niedrigerer Temperatur das Gas entzündlich ist, je mehr sich Hitze bei seinem Verbrennen entwickelt, je schneller es durch Stofs oder Luftzug durch die Löcher hindurchgetrieben wird, je weiter die Oeffnungen, je geringer die Masse und Wärmecapacität, und je höher die Temperatur des Gewebes. Bei einer gewissen höheren Temperatur gehen alle Flammen hindurch. (Auf dieser Undurchgänglichkeit der Metallgewebe für die Flamme des in den Steinkohlenwerken vorkommenden Kohlenwasserstoffgases beruht Davy's *Sicherheitslampe*). Die Flamme eines baumwollenen Fadens läfst sich schon durch einen in einiger Entfernung darübergehaltenen feinen Ring von Eisendrath auslöschen. Davy.

Bewegung der Luft durch Blasen, Luftzug, Blasebalg, mufs die Verbrennung beschleunigen, und dadurch die Hitze intenser machen, sofern sie dem brennenden Körper immer neue Antheile Luft zuführt. Zu starke Bewegung kann jedoch Erlöschen veranlassen, theils durch Erkältung, wenn die Luft in gröfserer Menge hinzugeführt wird, als ihr Sauerstoff in der gegebenen Zeit vom brennbaren Körper aufgenommen werden kann; theils dadurch, dafs, z. B. beim Kerzenlichte, der brennende Dampf von seinem Quell getrennt wird, also seine Verbrennung nicht weiter fortpflanzen kann. Feuerlöschende Substanzen wirken durch Abkühlung und Ueberziehung der brennbaren Körper und durch Beimengung fremdartiger Materien, z. B. des Wasserdampfs zur Luft.

Durch die genauesten, zuerst von Lavoisier angestellten, Versuche ist ausgemacht, dafs sich bei der Verbrennung alles Wägbare im Sauerstoffgas mit allem Wägbaren des brennbaren Körpers vereinigt, dafs also die durch Verbrennung entstehende Materie genau so viel wiegt, wie verzehrtes Sauerstoffgas und verzehrter brennbarer Körper zusammen. *Antiphlogistische Verbrennungstheorie.* Hierdurch ist die *phlogistische Lehre* Stahl's und seiner Nachfolger widerlegt, nach welcher angenommen wurde, jeder brennbare Körper bestehe aus einem wägbaren, eigenthümlichen, allen Körpern gemeinschaftlichen Princip der Brennbarkeit, dem *Phlogiston* oder *Brennstoff* und einer sauren oder erdigen Substanz (z. B. der Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure, das Blei aus Phlogiston und Bleierde, dem jetzigen Bleioxyd); beim Verbrennen entwickle sich das Phlogiston, und es bleibe diese Substanz in Gestalt des verbrannten Körpers zurück; erhitze man den verbrannten Körper mit Kohle, einem an Phlogiston sehr reichen Körper, so nehme der verbrannte

Körper aus der Kohle wieder Phlogiston auf, und werde wieder in den vorigen brennbaren Körper verwandelt. Denn wäre diese Ansicht richtig, so müfste der nach dem Verbrennen bleibende Körper weniger wiegen, als der brennbare, was sich gerade umgekehrt verhält.

Es bleibt blofs die Ursache der Feuerentwickelung zu erforschen übrig. Lavoisier leitete dieselbe von der Flüssigkeitswärme ab, die dem wägbaren Theil des Sauerstoffgases, oder dem Sauerstoff Gasform ertheile, und bei der Verbindung desselben mit anderen Materien abgeschieden werde. Allein, dafs diese Annahme unzulässig ist, ergiebt sich aus dem *S.* 150 unter b Gesagten.

Daher nahm Brugnatelli an, der Sauerstoff halte, unabhängig von seiner Gasform, Wärme gebunden, und behalte dieselbe in manchen Verbindungen, z. B. im Salpeter, während er diese bei den mit Feuerentwicklungen verbundenen Verbrennungen verliere. Den feuerhaltigen Sauerstoff nennt er *Thermoxygen*, den, welcher dasselbe verloren hat, *Oxygen*. — Hierfür würde die Bemerkung von Welter (*S.* 149) sprechen, dafs 1 ℔ Sauerstoff gleichviel Eis schmelzt, es verbinde sich mit der erforderlichen Menge Wasserstoff oder Kohlenstoff. Da sich jedoch bei der Verbindung des Sauerstoffs mit andern brennbaren Materien verschiedene Wärmemengen entwickeln, so ist Brugnatelli's Ansicht blofs auf die Weise zulässig, dafs man annimmt, die dem Sauerstoffgase (unabhängig von der Flüssigkeitswärme) zugehörende Wärme werde bei der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Stoffen bald vollständiger, bald weniger vollständig in Freiheit gesetzt, und in der neuen Verbindung bleibe ein verschieden grofser Antheil derselben zurück.

Nach Wiegleb hat man anzunehmen, nicht der Sauerstoff, sondern der brennbare Körper enthalte chemisch gebundene Wärme, welche frei wird, wenn sich derselbe mit dem Sauerstoff vereinigt.

Nach der *elektrochemischen Verbrennungstheorie* von Berzelius entsteht das Feuer aus der Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten; während nämlich der Sauerstoff, als elektronegativster Körper die eine Elektricität enthält, besitzt der brennbare und relativ elektropositivere eine gewisse Menge

der entgegengesetzten, die sich bei Vereinigung der wägbaren Antheile ebenfalls mit der Elektricität des Sauerstoffs zu Feuer vereinigt. vgl. S. 74 u. 80. — Diese Theorie hat das Vorzügliche, dafs sie auf alle mit Wärmeentwicklung vergesellschaftete Verbindungen pafst. Aehnliche Ansichten äufserten früher WILKE (*Crell Ann.* 1788, 1, 414) und GROTTHUSS (*Ann. Chim.* 63, 34.

Andere, weniger haltbare Verbrennungstheorien, theils phlogistische, theils gemischte, sind folgende:

1. GREN und WIEGLEB: Der brennbare Körper besteht aus dem nach dem Verbrennen zurückbleibenden Stoffe und einem negativ schweren Phlogiston; beim Verbrennen entweicht dieses und vereinigt sich mit dem Sauerstoffgas oder der dephlogistisirten Luft zu Stickgas oder phlogistisirter Luft von geringerem Gewicht und Umfang. — Beim Verbrennen der Körper in *reinem* Sauerstoffgas bleibt kein Stickgas übrig.

2. KIRWAN: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Phlogiston, welches einerlei ist mit brennbarer Luft; beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston mit dem Sauerstoffgas, aus dem es das Feuer ausscheidet, zu Kohlensäure, bei höherer Temperatur zu Wasser; diese Producte werden bald frei, bald vereinigen sie sich mit dem Substrate und stellen damit die verschiedenen verbrannten Körper dar. — Dieser Ansicht widersprechen die Thatsachen.

3. VAN MONS: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Wasserstoff; der Wasserstoff vereinigt sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoff zu Wasser, und dieses mit dem Substrat zum verbrannten Körper; der brennbare Körper ist also Substrat + Wasserstoff; der verbrannte: Substrat + Wasser, oder brennbarer Körper + Sauerstoff.

4. SCHEELE: Das Phlogiston der brennbaren Körper ist nur wenig gewichtig; das Sauerstoffgas oder die Feuerluft besteht aus einer wenig wiegenden salinischen Materie, aus Wasser und wenig Phlogiston. Beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston der brennbaren Körper mit der salinischen Materie der Feuerluft in verschiedenen Verhältnissen zu Licht und Wärme, und das Wasser der Feuerluft tritt an das Substrat des brennbaren Körpers. — Allein der verbrannte Körper wiegt *genau* so viel, wie verzehrter brennbarer Körper und Sauerstoff zusammen.

5. RICHTER u. A.: Das unwägbare Phlogiston der Körper vereinigt sich mit der Flüssigkeitswärme des Sauerstoffgases zu Licht, während sich der wägbare Theil des Sauerstoffs mit dem wägbaren Theil des brennbaren Körpers vereinigt.

6. Göttling: Das Phlogiston ist nichts anders als Licht; dieses bildet mit der im Sauerstoffgas enthaltenen Feuermaterie (vgl. *S. 74*) zum Theil Wärme.

Der Verbindungsact des Oxygens mit den übrigen Stoffen heifst die *Oxygenation*, *Oxygenirung*, *Sauerstoffung*, und zwar *Säuerung*, wenn die entstehende Verbindung eine saure Natur hat, *Oxydirung*, *Oxydation*, wenn sie keine saure Natur hat. Der Sauerstoff ist der *oxygenirende*, der mit ihm verbindbare Stoff der *oxygenirbare*, und zwar respective *säuerbare* oder *oxydirbare* Körper. Da die meisten Oxygenationen mit Feuerentwicklung verbunden sind, so nennt man, doch oft zu allgemein, die Oxygenation *Verbrennung*, den Sauerstoff den *verbrennenden*, *comburirenden* Stoff, den oxygenirbaren Körper den *brennbaren*, *combustiblen* Stoff und den oxygenirten Körper den *verbrannten* Stoff. Die Trennung des Sauerstoffs von einem andern Stoffe wird unter dem Namen der *Desoxygenation*, *Entsäuerung*, *Desoxydation*, *Reduction*, begriffen.

Die Zahlen der Mischungsgewichte, nach welchen sich der Sauerstoff mit einem Mischungsgewicht der übrigen einfachen Körper vereinigt, sind $1/3$, $1/2$, $2/3$, $3/4$, 1, $1\,1/6$, $1\,1/3$, $1\,1/2$, 2, $2\,1/2$, 3, 4, 5, 6 und 7. Ein Körper ist oft in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoff vereinigbar, er hat mehrere *Oxydationsstufen*. Bildet ein Körper mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff Säuren, so ist immer die sauerstoffreichere stärker, als die sauerstoffärmere, und man unterscheidet letztere durch das Anhängsel *ig*, so wie man, wenn ein Körper mit Sauerstoff 2 Oxyde von ähnlicher Natur liefert, dem sauerstoffärmern die Sylbe *ul* zufügt.

Der Sauerstoff bildet ungefähr 109 unorganische Verbindungen. Diese sind:

1. Saurer Natur, *Sauerstoffsäuren:* Ihrer sind 27, nämlich die Kohlen-, Borax-, unterphosphorige, phosphorige und Phosphorsäure, die unterschweflige, schweflige, Unterschwefel-, Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor-, oxydirte Chlor-, untersalpetrige, salpetrige, Salpeter-, Cyan-, Knall-, Scheel-,

molybdänige, Molybdän-, Chrom-, Mangan-, arsenige, Arsenik-, antimonige und Antimonsäure. Die Sauerstoffsäuren zeigen vorzüglich grofse Affinität gegen die Alkalien, als die ihnen elektrisch am meisten entgegengesetzten Körper.

2. Nicht saurer Natur, *Oxyde.*

a. Die Oxyde haben den oben angegebenen Charakter der salzfähigen Grundlagen. *Salzfähige Oxyde.* Diese sind:

α. 6 Alkalien: Kali, Natron, Lithon, Baryt, Strontian und Kalk.

β. 8 Erden: Bittererde, Ceroxydul, Ceroxyd, Yttererde, Süfserde, Alaunerde, Zirkonerde und Kieselerde.

γ. 35 salzfähige schwere Metalloxyde, von denen sich einige auch als Säuren verhalten: Titanoxyd, Tantaloxyd, Chromoxydul, Uranoxydul u. Oxyd, Manganoxydul u. Oxyd, Antimonoxydul, Tellur-, Wismuth-, Zink- und Kadmiumoxyd, Zinnoxydul u. Oxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul u. Oxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxydul u. Oxyd, Quecksilberoxydul und Oxyd, Silber- und Goldoxyd, Platinoxydul und Oxyd, Palladiumoxyd, 3 Rhodiumoxyde, vielleicht 3 Iridiumoxyde, und Osmiumoxyd.

b. Die Oxyde gehen keine oder nur sehr wenige und lose Verbindungen mit andern Körpern ein, weil sie zu wenig Sauerstoff enthalten; sie verwandeln sich bei Aufnahme von mehr Sauerstoff entweder in eine Salzbasis oder in eine Säure. *Suboxyde.* Ihrer kann man ungefähr 19 annehmen, nämlich: Kohlenoxyd, Selenoxyd, Chloroxydul, Chloroxyd, Stickoxydul, Stickoxyd, Kalium- und Natriumsuboxyd, Scheelsuboxydul u. Suboxyd, Molybdän-, Arsenik-, Antimon-, Wismuth-?, Zink-? und Blei-? Suboxyd, Goldsuboxydul u. Suboxyd, und Osmiumsuboxyd.

c. Die Oxyde gehen fast gar keine Verbindungen ein, weil sie zu viel Sauerstoff enthalten, um noch Salzbasen, und zu wenig Sauerstoff, um Säuren darstellen zu können; durch Verlust von Sauerstoff werden sie zu Salzbasen, und durch Aufnahme von Sauerstoff werden einige derselben zu Säuren; *Hyperoxyde, Superoxyde.* Die bis jetzt bekannten 13 Hy-

peroxyde sind: Wasserstoff-, Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calcium-Hyperoxyd, Mangan-Hyperoxydul und Oxyd, Blei-Hyperoxydul u. -Hyperoxyd und Kobalt-, Nickel- und Silber-Hyperoxyd.

d. Von allen diesen Oxyden abweichend, und ganz für sich stehend ist das Wasser, welches bisweilen unter dem Namen eines *Oxydoids* unterschieden wird.

Zweites Kapitel.

Wasserstoff.

Scheele neue Bemerkungen über Wassererzeugung. *Crell Ann.* 1785, 2, 229 u. 291.

Cavendish Versuche über die Luft und das daraus erfolgende Wasser. *Crell Ann.* 1785, 1, 324.

Watt über die Bestandtheile des Wassers u. s. w. *Crell Ann.* 1786, 1, 23 u. 136.

Meusnier u. Lavoisier Zerlegung des Wassers. *Crell Ann.* 1788, 1, 354, 441 u. 528.

Lavoisier System der antiphlogistischen Chemie; übers. von *Hermbst.* *S.* 123.

— über die vermeintliche Verwandlung des Wassers in Erde. *Crell chem. J.* 3, 151.

Berzelius et Dulong determination des proportions de l'eau. *Ann. Chim. Phys.* 15, 386.

Ueber das Knallgasgebläse von Hare, so wie von Clarke u. Newmann s. vorzüglich: *Schw.* 18, 225, 228, 333 u. 337; 19, 319; 20, 218; 21, 382; 22, 385; 39, 359. — *Gilb.* 55, 1 u. 43; 62, 247 u. 339; 66, 84. — *Thoms. Ann.* 7, 367; 8, 313, 357 u. 471; 9, 89, 162, 167, 194, 252, 253, 327, 402, 481 u. 483; 10, 66, 133, 366 u. 373; 11, 386; 14, 134. — *Phil. Ann.* 1, 419. — *Scher. Ann.* 3, 221, 239 u. 249; 3, 250; 5, 245; 7, 280. — *Ann. Chim. Phys.* 3, 39; 14, 302. — *Till. Mag.* 50, 106.

Ueber Einleitung der Verbrennung durch Platin s. die *S.* 199 angeführten Schriften.

Ueber Absorption der Gasarten durch Wasser: Priestley. *Americ. Transact.* 5, 21; *Crell Ann.* 1798, 1, 40; und in Exp. and Obs. on air, 2, 263. — Cavendish. *Phil. Trans.* 56, 161. — Berger. *J. Phys.* 57, 5; auch *Gilb.* 20, 168. — Dalton. *Manchester Memoirs. Sec. Ser.* 1, 284; 5, 11; *N. Syst.* 1, 219; *Thoms. Ann.* 7, 215; auch *Schw.* 17, 160. — Henry. *Phil. Trans.* 93, 29 u. 274, zum

Theil auch in *Gilb.* 20, 147. — v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC. *J. Phys.* 60, 129; auch *Gilb.* 20, 129. — BERTHOLLET. *Ann. Chim.* 53, 239; auch *Gilb.* 20, 166. — DE MARTY. *Ann. Chim.* 61, 271; auch *Gilb.* 28, 417; auch *N. Gehl.* 4, 141. — CARRADORI. *Annali di Stor. nat. di Pavia* 5, 12 u. 15; *J. Phys.* 62, 473; auch *Gilb.* 28, 413; *Brugn. Giorn.* 6, 333. — THEOD. DE SAUSSURE. *Bibl. brit.* auch *Gilb.* 47, 163. — THOMSON. In s. Système de Chim. trad. p. Riffault sur la 5 ed. 3, 61.

BERZELIUS Gesetze für die Verbindungen des Wassers. *Gilb.* 40, 246.

GAY-LUSSAC über die Zerfliefslichkeit der Körper. *Ann. Chim.* 82, 171; auch *Gilb.* 42, 117.

— über die Auflöslichkeit der Salze in Wasser. *Ann. Chim. Phys.* 11, 296; auch *Schw.* 27, 364; auch *N. Tr.* 4, 2, 296.

Ueber das Wasserstoffhyperoxyd s. THENARD *Ann. Chim. Phys.* 8, 306; 9, 51, 94, 314 u. 441; 10, 114 u. 335; 11, 85, 208; zum Theil auch in *Schw.* 24, 257; auch *N. Tr.* 3, 1, 60, 72 u. 80; 3, 2, 373 u. 378; 4, 2, 37 u. 40; auch *Gilb.* 64, 1. — vgl. auch THENARD Traité de Chim. ed. 4, T. 2, 41.

Synonyme. Wassererzeugender Stoff, Hydrogène, Hydrogenium, und, sofern er als Gas erscheint, Wasserstoffgas, brennbare, inflammable, entzündbare Luft, Gas hydrogène, Gas hydrogenium.

Geschichte. Das Wasser galt lange als ein einfacher Stoff. Man glaubte einige Zeit, dasselbe könne durch wiederholte Destillation in eine Erde verwandelt werden, bis LAVOISIER zeigte, dafs die sich hierbei in den gläsernen Destillirgefäfsen absetzende Erde vom Glase herrühre. Die sich in Bergwerken und beim Auflösen einiger Metalle in Säuren entwickelnde brennbare Luft war schon früher bekannt; CAVENDISH und WATT zeigten 1781 zuerst, dafs aus ihrer bei der Verbrennung statt habenden Verbindung mit Sauerstoff Wasser entstehe, und LAVOISIER zerlegte hierauf das Wasser wieder in seine Bestandtheile. THÉNARD entdeckte 1818 das Wasserstoffhyperoxyd.

Vorkommen. Findet sich nie in reiner Gestalt; in der gröfsten Menge im Wasser, von dem es 0,11 ausmacht; sparsamer in Verbindung mit Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Iod, Chlor, Cyan und Stickstoff; endlich in den organischen Verbindungen.

Darstellung. Immer durch Zersetzung des Wassers.

1. Am reinsten durch Elektricität: a. BERZELIUS leitet in Wasser, welches durch wenig Kochsalz leitender gemacht ist, 2 messingene mit den Polen einer Voltaischen Säule verbundene Dräthe. — b. FUCHS (*Schw.* 15, 494) stürzt einen Platintiegel in verdünnter Salzsäure um, und legt auf seinen Boden eine Zinkplatte, wobei sich viel Wasserstoffgas im Tiegel ansammelt.

2. Man leitet Wasserdämpfe durch, in einem Flintenlaufe glühendes, vertheiltes Eisen (Feile, Drath, Nägel; bloſse Feile verstopft leicht). Man fügt an das eine Ende des Flintenlaufes eine mit Wasser gefüllte Retorte, an das andere eine Gasentwicklungsröhre, bringt den Flintenlauf in einem Windofen bis zum Glühen, und erhitzt das Wasser in der Retorte bis zum Kochen.

3. Man löst bei schwacher Erwärmung 1 Eisen oder 1 Zink in 1 ½ Vitriolöl auf, das zuvor mit der 8fachen Wassermenge verdünnt wurde, oder in 2 Salzsäure, die mit 4 Wasser verdünnt ist.

Bei Anwendung von Eisen ist das Wasserstoffgas mit Kohlenwasserstoffgas und einem stinkenden Oele verunreinigt, welches nach Berzelius, beim Hindurchleiten des Gases durch Weingeist, sich an denselben begiebt, und durch Zusatz von Wasser vom Weingeiste abgeschieden werden kann. Diesen Oeldampf scheint auch das feuchte Kohlenpulver einzusaugen, sofern dasselbe dem Wasserstoffgase nach Döbereiner (*Schw.* 3, 377) seinen üblen Geruch benimmt. Wasserstoffgas, durch Zink entwickelt, und durch wässriges Kali oder durch eine Röhre, die schwach befeuchtetes Kalihydrat enthält, geleitet, verliert nach Berzelius allen Geruch, während das Alkali einen widrigen scharfen Geruch annimmt. Nach Donovan (*Ann. Chim. Phys.* 2, 375; auch *N. Tr.* 1, 2, 295) hält das aus Eisen oder Zink durch Säuren entwickelte Wasserstoffgas vorzüglich kohlensaures und hydrothionsaures Gas, nebst wenig Phosphor- oder Arsenik-Wasserstoffgas; entzieht man erstere 2 durch wässriges Ammoniak, so zeigt das Gas den Geruch nach Phosphor und verbrennt mit grüner Flamme; oxydirt man dann noch den Phosphor oder das Arsenik durch Hindurchleiten durch salpetrige Salpetersäure (welche beim nachherigen Abdampfen Phosphorsäure oder Arseniksäure läſst), und entzieht das sich von da aus dem Gase beimengende Stickoxydgas durch Eisenvitriol, so erhält man ein geruchloses, mit sehr blasser, farbloser Flamme brennendes Wasserstoffgas. Wie man aber auch das Wasserstoffgas dargestellt habe, so ist ihm, nach Bischof (*Kastn. Arch.* 1, 179) etwas fremdartiges Gas beigemengt, besonders wohl, weil die wässrigen Flüssigkeiten, welche bei der Darstellung des Gases ins Spiel kommen, etwas atmosphärische Luft absorbirt enthalten. Der Stickgasgehalt läſst sich nicht entfernen, wohl aber nach Döbereiner der Sauerstoffgasgehalt, indem man Platinschwamm einige Zeit im Gase verweilen läſst, welcher die Verbindung des Sauerstoffs mit einem Theil des Wasserstoffs zu Wasser vermittelt.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht *S.* 136. Das Wasserstoffgas ist demnach $14\frac{1}{2}$mal leichter als die Luft, dient zum Füllen der Luftbälle, veranlaſst das Emporsteigen der damit gefüllten Seifenblasen, entweicht schnell aus Gefäſsen mit nach oben gekehrter Oeffnung, langsam aus Gefäſsen, deren Oeffnung nach unten gekehrt ist. — Lichtbrechende Kraft *S.* 139. — Sehr brennbar; unterhält nicht das Verbrennen anderer Körper. — In reinem Zustande geruchlos, gewöhnlich übelriechend. Kleine in das Gas gebrachte Thiere sterben fast augenblicklich; im Menschen erregt das reine Gas nach ein paar Zügen unangenehme Empfindungen auf der Brust und Verlust der Muskelkräfte; mit Luft gemengt, läſst es sich länger einathmen. Scheele, Fontana, Davy.

Verbindungen. Der Wasserstoff zeigt weder so viele, noch so groſse Affinitäten gegen die übrigen Körper, wie der Sauerstoff; er bildet mit ihnen nicht so mannigfaltige Verbindungen; diese gehen nur beim Sauerstoff und Chlor, also den elektronegativsten Körpern, unter Feuerentwicklung vor sich.

Wasserstoff und Sauerstoff.

A. Wasser.

Vorkommen. Als in der Luft verbreiteter Dampf, Regen, Schnee, Quellwasser, Mineralwasser, Fluſswasser, Meerwasser; als Krystallisationswasser mancher Mineralien; als Bestandtheil organischer Körper.

Bildung. Das Wägbare, was in 1 Maaſs Sauerstoffgas enthalten ist, reicht genau hin, um das Wägbare von 2 Maaſsen Wasserstoffgas in Wasser zu verwandeln. Beide Gase lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur (zu sogenannter *Knall-Luft*) vermengen, ohne daſs die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff zu Wasser erfolgt. Diese wird bald rasch, bald langsam veranlaſst, und zwar 1. durch höhere Temperatur. 2. Durch den elektrischen Funken. 3. Durch rasche Zusammendrückung. 4. Durch Platin und andere feste Körper. 5. Durch Wasser?

Zu 1. Nicht blofs die Flamme eines verbrennenden Körpers, sondern auch die Hitze eines rothglühenden Eisendraths und einer Kohle, deren Glühen am Tageslicht bemerklich ist, reicht hin, die rasche Verbindung zu veranlassen.

Zu 2. Ein noch so kleiner elektrischer Funken reicht zur Entzündung hin.

Zu 3. Beim raschen Zusammenpressen der Knallluft in einer eisernen Röhre erfolgte die Verbindung unter Zersprengung der Röhre. Biot (*A. Gehl.* 5, 95; auch *Gilb.* 20, 99). Läfst man dagegen Knallluft in einer oben verschlossenen, unten mit Quecksilber gesperrten Röhre 540 Meter tief ins Meer hinab, wo das Gasgemenge einen 50fachen Luftdruck auszuhalten hat, so erfolgt keine Vereinigung. Delaroche (*Schw.* 1, 172).

Zu 4. Schwammiges Platin, frisch geglüht, und zwar nicht zu heftig (ein Körper, der weder Wasserstoffgas, noch Sauerstoffgas zu absorbiren vermag) veranlafst schon in der Kälte die Verbindung des mit Sauerstoffgas oder gemeiner Luft gemengten Wasserstoffgases, kömmt dadurch zum Glühen, und bewirkt endlich die rasche Verbindung unter Verpuffung. Das Erglühen erfolgt nahe bei 0° langsamer, als in höherer Temperatur. Auch wenn in einem Gasgemenge neben Wasserstoffgas nur höchst wenig Sauerstoffgas, oder neben Sauerstoffgas nur höchst wenig Wasserstoffgas vorhanden ist, so erfolgt so lange Wasserbildung, bis das in der kleinern Menge vorhandene Gas völlig zu Wasser geworden ist. Döbereiner. Diese Eigenschaft verliert das schwammige Platin an der freien Luft in einigen Stunden bis Tagen, Döbereiner; jedoch langsamer, als der Drath und die Feile von Platin, und zwar an feuchter Luft nicht schneller, als an trockner. Dulong u. Thénard. Befeuchten mit Wasser oder Hindurchleiten von Wasserdampf von 100° schwächt das Vermögen nicht merklich. Dulong u. Thénard. Bei solchem der Luft dargeboten gewesenen Platin reicht oft noch die Wärme der Hand hin, während man das mit Luft gemengte Wasserstoffgas darauf strömen läfst, die Entzündung am Platin zu veranlassen. Selbst das mit Wasser oder Weingeist befeuchtete schwammige Platin (nicht das mit Salpetersäure oder wässrigem Ammoniak befeuchtete) veranlassen in Knallluft eine langsame, sich erst in einigen Stunden beendigende Wasserbildung. Döbereiner. Durch Glühen und Erkaltenlassen wird das verlorene Vermögen wieder hergestellt, Döbereiner; defsgleichen durch Befeuchten mit Salpetersäure und Trocknen bei 200°; das durch letzteres Mittel ertheilte Vermögen wird durch Kali oder Natron dem Platin nicht entzogen. Dulong u. Thénard. Fliefspapier, 3mal mit der Lösung von Chlorplatin-Salmiak getränkt, dann verbrannt, läfst höchst zart vertheiltes Platin von der Form des Papiers, welches die Entzündung des mit Luft gemengten Wasserstoffgases noch schneller veranlafst. Pleischl. Auch das aus salz-

saurem Platinoxyd durch Zink gefällte pulverige Platin ist wirksam, und behält seine Kraft länger, als das schwammige Platin. Heftig geglühtes schwammiges Platin bewirkt keine Entzündung mehr, aber noch die langsame Verbindung. Dulong u. Thénard.

Feiner spiralförmig gewundener Platindrath veranlafst schon bei 50 bis 51° die Entzündung der Knallluft. Erman. Hat solcher Drath längere Zeit in der Lampe ohne Flamme gedient (s. Weingeist), so ist er da, wo er glühte, zerfressen, matt und schwarzgrau, aus einem Geflechte zarter Fasern bestehend; ein solcher Drath wird schon zwischen 37 bis 50° in mit Luft gemengtem Wasserstoffgas an dem zerfressenen Theile glühend. Pleischl. Platindrath, $1/_{20}$ Millimeter dick, von 100 Windungen, wirkt im frischen Zustande erst bei 300° wasserbildend; öfters geglüht, schon bei 50 bis 60°. Taucht man ihn in kalte oder warme Salpetersäure, und trocknet ihn dann bei 200°, so wirkt er schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wird glühend, wenn ein hinreichend starker Strom von mit Luft gemengtem Wasserstoffgas darauf gelangt; der Salpetersäure ähnlich, doch schwächer, wirkt die Schwefelsäure, und noch schwächer die Salzsäure. Dieses durch Säuren ertheilte Vermögen behält der Platindrath in der freien Luft nur einige Stunden, in Gefäfsen, ihre Natur sey, welche sie wolle, 24 Stunden. Der Drath verliert dieses Vermögen, wenn man ihn, mit Siegellack isolirt, 5 Minuten lang in isolirtes Quecksilber taucht, oder eben so lange einem raschen Strome von trockner Luft, oder von trocknem Sauerstoff-, Wasserstoff-, oder kohlensaurem Gas aussetzt. Ammoniak, Kali und Natron dagegen entziehen dem Drathe nicht dieses Vermögen. Dulong u. Thénard.

Platinfeile von mittlerer Gröfse zeigt gleich nach ihrer Bereitung das Vermögen, die Wasserbildung zu veranlassen, und wird in Knallluft heifs, ohne gerade zu glühen, verliert es aber in 1 bis 2 Stunden. Dasselbe läfst sich hierauf wieder ertheilen durch Glühen und Erkaltenlassen, und noch stärker durch Salpeter- oder Salzsäure, worauf die Feile in verschlossenem Gefäfse mehrere Tage lang die Kraft behält. Die Feile verliert, einem Luftstrome ausgesetzt, dies Vermögen langsamer, als der Drath. Auf Isolation kömmt gar nichts an. Unter Wasser dargestellte Feile wirkt nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Dulong u. Thénard.

Möglichst feines, so eben geschlagenes, Platinblech veranlafst bei gewöhnlicher Temperatur die Verpuffung der Knallluft, verliert jedoch diese Eigenschaft an der Luft in einigen Minuten, und erhält sie durch Glühen in einem verschlossenen Platintiegel wieder. Vor dem Glühen zusammengekrumpelt, wie der Pfropf einer Ladung, und im verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, behält das Blech diese Eigenschaft 24 Stunden. Man braucht es aber nur an der Luft zu entfalten und wieder zusammenzukrumpeln, so ist hiermit das Vermögen, Verpuffung zu bewirken, verloren gegangen, und jetzt

ist, wie bei dickerem Bleche, eine Erhitzung bis zu 200 bis 300° nöthig, um die Wasserbildung einzuleiten, welche dann ohne alle Entflammung erfolgt.

Spiralförmig gewundener Platindrath, auf die Oeffnung einer Glasröhre gesetzt, aus welcher sich Wasserstoffgas entwickelt, und gelinde erhitzt, erglüht und bewirkt dann rasche Verbrennung des Wasserstoffgases; ähnlich, aber schwächer, wirkt Palladiumdrath, während der Drath von Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Zink nichts der Art zeigt. Davy.

Schwammiges Iridium erhitzt sich in Knallluft stark und erzeugt Wasser, ohne Verpuffung. — Schwammiges Osmium veranlafst bei 40° und schwammiges Rhodium bei 240° die Wasserbildung. — Pulveriges Palladium, durch Glühen des Cyanpalladiums erhalten, erhitzt sich in einem Strom von Wasserstoffgas und gemeiner Luft bis zum Glühen und zur Verpuffung, jedoch schwieriger, als schwammiges Platin, am besten, wenn sich das Palladium in der Vertiefung einer Kohle befindet, und das Wasserstoffgas darauf geleitet wird. Pleischl. Schwammiges Palladium entzündet die Knallluft bei gewöhnlicher Temperatur, und das Palladiumblech verhält sich wie das Platinblech. Dulong u. Thénard. — Goldstaub, aus der Goldauflösung durch Zink gefällt und bei niederer Temperatur getrocknet, wirkt erst bei 120° auf die Knallluft ein; nach dem Glühen dagegen schon bei 55°. Gold in feinen Blättern wirkt bei 260° ein, in etwas dickern bei 280°. — Silber, durch Zink aus seiner Auflösung als ein Pulver gefällt und geglüht, wirkt bei 150°; das Silberblech ist minder wirksam, als das Goldblech, übrigens noch unter dem Siedpuncte des Quecksilbers. — Fein vertheiltes Kobalt und Nickel bewirken die Wasserbildung bei 300°; Kohle (schon Davy fand, dafs eine dunkelglühende Kohle die langsame Verbindung veranlafst), Bimstein, Porcellan, Bergkrystall und Glas (vgl. die *S.* 202 angeführte Beobachtung von Grotthuss und Davy) noch unter 350°; die Wirkung des Flufsspaths ist sehr schwach. Eckige Glasstücke erzeugen in einer gegebenen Zeit noch einmal so viel Wasser, als abgerundete von gleichviel Oberfläche. Quecksilber, fast bis zum Sieden erhitzt, scheint keine Wasserbildung zu veranlassen. Dulong u. Thénard. In der Kälte fand Döbereiner das Pulver von Gold, Silber, Kupfer, Graphit, Kohle, Diamant, Turmalin und Boracit unwirksam.

Ueber die Ursache von dieser Beförderung der Verbrennung durch Platin und ähnliche Stoffe hegt man folgende Vermuthungen: 1. Das sehr elektronegative Platin bildet mit dem sehr elektropositiven Wasserstoff eine elektrische Combination, in welcher der Wasserstoff das Zink vertritt, und, als positiver Pol, mehr Neigung erhält, sich mit dem elektronegativen Sauerstoff zu vereinigen, als sonst (*S.* 185). Döbereiner. — 2. Das Platin ist ein Metall von sehr schwachem elektrischen Leitungsvermögen, zieht die bei-

den Elektricitäten der Knallluft an, und bestimmt sie, dafs sie sich in ihm (in seinem porosen Zustande) zu Feuer ausgleichen. DÖBEREINER. Jeder mit Spitzen versehene Körper zieht begierig Elektricität an, um so mehr ein metallischer, wie schwammiges Platin. Dasselbe erleichtert durch Spitzenwirkung die Vereinigung der im Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas enthaltenen entgegengesetzten Elektricitäten. (Allein bei Platinblech u. s. f. ist nicht an Spitzenwirkung zu denken; das schwammige Platin wirkt nicht wegen der Spitzen stärker, sondern wegen gröfserer Oberfläche. PFAFF). Vielleicht sind alle Körper, also auch Platin, in ihren einzelnen Atomen krystallelektrisch, so dafs beim Glühen und nachherigen Erkalten derselben ein jedes Atom an dem einen seiner Pole positiv, am andern negativ elektrisch ist, und um so länger bleibt, je weniger Luftwechsel, Berührung mit Quecksilber und andern Leitern statt findet (in einem solchen Leiter, wie Metalle sind, ist ein solcher einige Zeit dauernder Gegensatz der beiden Elektricitäten an verschiedenen Puncten desselben nicht wohl denkbar, GM.); Salpetersäure und andere Säuren, obgleich nicht auflösend, steigern die polarische Tendenz der Atome. Bei diesen entgegengesetzten elektrischen Zuständen der Atompole wirkt das Platin auf die entgegengesetzten Elektricitäten der Knallluft ein. SCHWEIGGER. — 3. DULONG u. THÉNARD finden eine Art von Zusammenhang und Gegensatz zwischen diesen Erscheinungen und der Erfahrung, dafs verschiedene glühende Metalle das Ammoniakgas in seine Bestandtheile zersetzen, und zwar gerade das Platin am wenigsten, und das Eisen, welches die Verbrennungserscheinung am wenigsten zuwege bringt, am stärksten. — 4. Vielleicht absorbirt und verdichtet das Platin auf seiner Oberfläche etwas Wasserstoff- und Sauerstoffgas; diese verlieren hiermit ihre Gasform, und der von seiner Wärmesphäre befreite Wasserstoff und Sauerstoff treten in unmittelbare Berührung, sind durch nichts gehindert, sich chemisch zu verbinden (vgl. *S.* 28). Hiermit bleibt jedoch unerklärt, welche unbekannte Ursache dem Platin mit der Zeit diese Eigenschaft benimmt, und warum dieselbe durch Glühen oder Salpetersäure wieder ertheilt wird. — Eine genügendere Erklärung, als die hier mitgetheilte, steht noch zu erwarten; vor der Hand möchte die letzte noch die wahrscheinlichste seyn.

Zu 5. Wasser, mit Knallluft bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, veranlafst innerhalb mehrerer Monate ihre Verwandlung in Wasser, etwa indem der vom Wasser absorbirte Sauerstoff und Wasserstoff frei auf einander wirken kann. HOOKE und ORKNEY (*Gilb.* 20, 143); N. W. FISCHER (*Scher. Ann.* 3, 123). Dagegen bemerkte SAUSSURE (*Gilb.* 47, 180) durchaus keine Verminderung der Knallluft durch Berührung mit Wasser, nachdem dieses einmal so viel Knallluft aufgenommen hatte, als zu dessen Sättigung erforderlich war.

Die rasche Vereinigung findet statt unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung, und kann dienen, eine der höchsten Temperaturen hervorzubringen. Strömt die eine Gasart in die andere, so zeigt sich nur eine blasse, farblose oder röthlichgelbe Flamme an der Stelle der Berührung; waren beide Gasarten vorher gemengt, so ist die Vereinigung sogleich allgemein, und findet mit Feuer und Knall statt, wegen der durch die Feuerentwicklung bewirkten beträchtlichen, den Umfang des Gasgemenges weit übertreffenden Ausdehnung der Wasserdämpfe.

Setzt man auf die zugespitzte Oeffnung einer Glasröhre, aus welcher Wasserstoffgas in die Luft tritt, einen spiralförmig gewundenen, etwas erhitzten Platindrath, so veranlafst derselbe die langsame Verbrennung, kömmt durch dieselbe jedoch schnell zum Glühen, und bewirkt nun die schnelle Entzündung; bläst man dann die Flamme aus, so bleibt das Platin noch heifs genug, um bald wieder zu glühen und dann die rasche Verbrennung zu bewirken.

Unter *Lumen philosophicum* versteht man die geräuschlose Flamme des aus einer Röhre in die Luft übergehenden und hier entzündeten Wasserstoffgases.

Hält man über das Lumen philos. eine unten offene, oben offene oder verschlossene Glasglocke, Glasröhre oder Glaskugel, so läfst sich häufig ein anhaltender Ton hören, *chemische Harmonica.* Diesen Ton, welcher auch über 100°, also bei einer Temperatur statt findet, bei welcher das gebildete Wasser Dampfgestalt behält, und welchen, wenn gleich nicht so lebhaft, auch andere brennbare Gasarten, wie Kohlenoxyd-, ölerzeugendes, Kohlenwasserstoff-, hydrothionsaures, Arsenikwasserstoff-, Weingeist- und Aether-Gas erzeugen, leitet Faraday (*Ann. Chim. Phys.* 8, 363), davon ab, dafs in der Glocke ein stärkerer Luftstrom statt finde (wodurch sich auch die Flamme verlängert zeigt); dafs hierdurch kleine Antheile der Luft mit dem Wasserstoffgase zu kleinen Mengen von einer Art Knallluft gemengt werden, die bei ihrer Entzündung kleine, sich schnell und regelmäfsig folgende Explosionen erzeugen.

Die *Knallluft*, oder das Gemenge von 2 Maafs Wasserstoffgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas, erzeugt beim Entzünden damit gefüllter Seifenblasen u. s. w. unter allen Gasgemengen den heftigsten Knall, treibt, in der *Luftpistole* entzündet, den Pfropf mit grofser Gewalt heraus, während dasselbe, in einem eingeschlossenen Raume, z. B. im *Voltaischen Eudiometer* durch den elektrischen Funken entzündet, ohne alles Geräusch, mit blassem Lichtscheine in eine kaum merkliche Menge Wasser verwandelt wird.

Beim *Newmann'schen* u. *Clarke'schen Knallgasgebläse* pumpt man die Knallluft oder auch ein Gemenge von 9 M. Wasserstoffgas auf 4 M. Sauerstoffgas, (welches Verhältnifs nach Clarke die stärkste Hitze giebt, und stärkere, als Gemenge von Sauerstoffgas mit Steinkohlengas oder ölerzeugendem Gas), oder auch von 1 M. Steinkohlengas auf 2 M. Sauerstoffgas, bis zu beträchtlicher Verdichtung in einen Metallbehälter, und läfst es aus diesem durch eine feine Röhre ausströmen, wo es entzündet wird, und hier bei höchst schwacher Lichtentwicklung den höchsten Hitzgrad bewirkt, der bis jetzt hervorgebracht wurde. Die Fortsetzung der Entzündung bis in den Behälter erfolgt um so weniger, je schneller das Gas ausströmt und je enger und erkältender die Röhre ist (*S.* 209), jedoch sucht man diese Gefahr der Entzündung der im Behälter comprimirten Knallluft, wodurch eine lebensgefährliche Zerschmetterung desselben erfolgen würde, durch verschiedene Einrichtungen, besonders durch Wasser- und Oel-Ventile zu beseitigen. Gefahrlos, jedoch wohl von etwas schwächerer Wirkung ist der schon früher von Hare angegebene Apparat, wo man die Gasarten aus abgesonderten Behältern kurz vor der Verbrennung zusammentreten läfst.

Um zu zeigen, dafs das aus der Verbindung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas entstehende Wasser genau so viel wiege, wie die verschwundenen Gasarten, erfanden Cavendish, Lavoisier, Monge, Fortin, Fourcroy, Vauquelin, Seguin u. A. das *Gasometer*, wo das in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glaskugel überströmende Wasserstoffgas entzündet, und seine Verbrennung durch fortgesetztes Zuleiten beider Gasarten unterhalten wurde. — Döbereiner's Gasometer mit Platinschwamm (*Schw.* 42, 62).

Das durch Verbrennung des Wasserstoffgases erzeugte Wasser enthält Salpetersäure, wenn den Gasen etwas Stickgas beigemengt war, und zugleich nach Saussure (*Ann. Chim.* 71, 282) Ammoniak, wenn Wasserstoffgas im Ueberschufs vorhanden war.

Darstellung in reiner Gestalt. Das in reinen Gefäfsen aufgefangene Regen- und vorzüglich Schneewasser ist rein bis auf etwas Luft; — Nur das im Anfang eines Regens niederfallende Wasser kann in der Luft verbreitet gewesenen Staub enthalten, so wie das in der Nähe des Meeres gesammelte Salzsäure. Die Behauptung von Hassenfratz (*J. de l'Ec. polyt. Cah.* 4, 570), als sey das Schneewasser reicher an Sauerstoff, als anderes, ist von Fabroni widerlegt.

Behutsame Destillation des Quellwassers in metallenen Gefäfsen, am besten aus einer Blase mit silbernem Helm und Kühlrohr reinigt dasselbe von den salzigen und erdigen nicht

flüchtigen Theilen; *destillirtes Wasser.* — Bei kupfernem oder zinnernem Helm und Kühlrohr kann sich, wenn zuvor eine säurehaltige Materie darin destillirt worden war, dem Wasser etwas Metall mittheilen; aus gläsernen Gefäſsen nimmt das Wasser Alkali, Kochsalz u. s. w. auf.

Nur durch lange fortgesetztes Kochen, *ausgekochtes Wasser,* oder durch die Luftpumpe, kann man den gröſsten Theil der Luft aus ihm austreiben.

Eigenschaften. Gesteht bei 0 bis — 10° C. zu Eis. Xsystem 6gliedrig; *fig.* 101, r ‖ r = 80°; *fig.* 103, oft zur Tafel verkürzt; und 105; auch 3seitige Säule und rhombische Säule mit Winkeln von 120 und 60°. Smithson (*Phill. Ann.* 5, 34), Hericart de Thury und Clarke (*Ann. Chim. Phys.* 21, 156). Spec. Gew. 0,950, Royer u. Dumas. Das Eis ist farblos und durchsichtig, leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricität, und wird durch Reiben elektrisch.

Das Eis schmilzt über 0° C., 0° R., + 32° F. zu Wasser. Spec. Gewicht = 1,000; 1 Würfelfuſs wiegt bei 8° 70 Pfund, 223 Gran altfranz., oder 1 Würfeldecimeter (Liter) wiegt bei 4,44° C. 18827,15 Gran Markgewicht oder 1000 Gramme. Lefevre-Gineau; 1 rheinl. Würfelfuſs wiegt bei 20° C. 64,963 Pfund köllnisch, Schmidt. 1 engl. Würfelfuſs wiegt bei 13° C. 998,74 Unzen avoir-du-poids-Gewicht, Robison. 1 engl. Würfelzoll wiegt bei 15,6° C. 252,506 Grän, Schuckburgh (*Schw.* 11, 59). 1 Würfelcentimeter wiegt bei 4° 1 Gramm. Das Wasser ist nur durch gröſsere Gewalt ein wenig zusammendrückbar; nach Perkins durch 326 Atmosphären um 0,035, also durch 1 Atmosphäre um 0,000108, nach Oerstedt durch 1 Atmosphäre um 0,000045 und nach Canton um 0,000044 (*Gilb.* 72, 173; *Phill. Ann.* 1, 135 u. 222; *Ann. Chim. Phys.* 22, 192); vgl. auch Pfaff (*Gilb.* 72, 161). Bei raschem Zusammenpressen zeigt es ein Blitzen.

Das Wasser siedet bei 28 par. Zoll Barometerstand bei 100° C., 80° R., 212° F., 0° D. und nimmt als Dampf den 1700fachen Raum ein. Spannung, spec. Gewicht, lichtbre-

chende Kraft und Wärmegehalt des Wasserdampfs s. *S.* 124, 136, 139 u. 141. Das Wasser ist geschmack- und geruchlos.

Zusammensetzung des Wassers:

	M.G.		Berz. u. Dulong.			Maafs.	spec. G.
Wasserstoff	1	— 1	— 11,11	— 11,1	Wasserstoffgas	1	— 0,0693
Sauerstoff	1	— 8	— 88,89	— 88,9	Sauerstoffgas	0,5	— 0,5546
Wasser	1	— 9	— 100,00	— 100,0	Wasserdampf	1	— 0,6239

Zersetzungen. 1. Durch Elektricität in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, wie dies Deimann und Troostwyk zuerst fanden. Lufthaltiges Wasser liefert hierbei zugleich Ammoniak und Salpetersäure; bei Gegenwart von Salzen im Wasser, oder in den Gefäfsen, z. B. im Glase, werden auch diese zersetzt.

2. Die Metalle der Alkalien und das Mangan nehmen bei der gewöhnlichen Temperatur, Kohlenstoff, Zink, Zinn und Eisen in der Glühhitze den Sauerstoff des Wassers auf, unter Entwicklung des Wasserstoffgases. Bei Gegenwart von verschiedenen Säuren erfolgt diese Zersetzung des Wassers und Entwicklung des Wasserstoffgases schon bei oder unter der Siedhitze durch Mangan, Antimon, Wismuth, Kadmium, Zink, Zinn, Eisen, Kobalt und Nickel.

3. Chlor vereinigt sich bei Einwirkung des Lichts oder in der Glühhitze mit dem Wasserstoff des Wassers, wodurch der Sauerstoff in Gasform frei wird.

4. Beide Bestandtheile des Wassers treten in neue Verbindungen beim Zusammenbringen von Phosphor, Schwefelphosphor, und vielen Kohlenstoff-, Boron-, Phosphor-, Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor- und Fluor-Metallen mit reinem oder mit säurehaltigem Wasser.

Verbindungen. — A. Das Wasser geht mit Chlor, vielen Säuren, Salzbasen und Salzen Verbindungen nach einer bestimmten Zahl von Mischungsgewichten ein. Die Affinität des Wassers zu diesen Stoffen ist zum Theil sehr grofs, so dafs die Verbindung oft mit bedeutender, bis zum Glühen gehender, Wärmeentwicklung erfolgt. Ein und derselbe dieser Stoffe ist oft nach mehreren bestimmten Verhältnissen mit Wasser verbindbar. Man kann alle diese pro-

portionirten Verbindungen des Wassers *gewässerte Stoffe*, oder *Hydrate im weitern Sinne* nennen. Gewöhnlich versteht man jedoch unter Hydraten bloſs die solide Verbindung des Chlors mit Wasser und diejenigen proportionirten Verbindungen, welche Säuren und Salzbasen mit der kleinsten Menge von Wasser (wobei gewöhnlich auf 1 M.G. Säure oder Basis 1 M.G. Wasser kömmt) eingehen. Diese Hydrate im engeren Sinne sind alle solid, mit Ausnahme des Schwefelsäurehydrats (Vitriolöls). Mehrere derselben halten das Wasser so fest gebunden, daſs sie es selbst in der Glühhitze nicht verlieren, sondern unzersetzt verdampfen (Hydrat der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, des Kali's), oder unzersetzt zurückbleiben (Hydrat des Baryts). Salzbasen scheiden jedoch das Wasser aus den Hydraten der Säuren, in denen es die Stelle einer Salzbasis vertritt, und Säuren scheiden es aus den Hydraten der Salzbasen, in welchen es gleichsam als eine sehr schwache Säure zu betrachten ist, in der Hitze leicht ab.

Sind die Hydrate im engern Sinne fähig, sich mit einer noch gröſsern Menge von Wasser zu proportionirten, krystallinischen Verbindungen zu vereinigen, so unterscheidet man das inniger gebundene *Hydratwasser* von dem weiter, vermöge geringerer Affinität, gefesselten *Krystallwasser*, *Krystallisationswasser*, *Krystallisationseis*, welches bis gegen 10 M.G. auf 1 M.G. der Säure oder Salzbasis betragen kann.

Auch viele Salze sind fähig, sich mit einer bestimmten Menge von Wasser (welche, je nach der Natur des Salzes, 1 bis 24 M.G. beträgt) zu krystallinischen Ganzen zu vereinigen, sowohl, wenn sie aus einer wässrigen Lösung krystallisiren, als auch, wenn man ihr trocknes Pulver mit Wasser befeuchtet. In letzterem Falle erhärtet der feuchte Brei, welcher anfangs bloſs ein mechanisches Gemenge von Wasser und trocknem Salz ist, oft unter deutlicher Wärmeentwicklung, zu einem (wenn das Wasser nicht im Ueberschuſs zugefügt wurde) trocknen festen Körper (Gyps, Glaubersalz). Einerlei Salz nimmt zuweilen bei seinem Anschieſsen aus einer wässrigen Lösung eine bald geringere, bald gröſsere

Zahl von Mischungsgewichten Wasser in sich auf, ersteres, wenn die Auflösung concentrirter und wärmer, letzteres, wenn sie verdünnter und kühler ist, und hiermit ist wesentlich verschiedene Krystallform verbunden (schwefelsaures und arseniksaures Natron), so wie auch ein Salz in seinem wasserfreien Zustande immer eine andere Krystallform besitzt, als im gewässerten (Anhydrit und Gyps). Das an die Salze gebundene Wasser heifst ebenfalls Krystallwasser, und ist von dem in verschiedener Menge vorkommenden und oft fehlenden, und auf die Krystallform keinen Einflufs äufsernden, blofs mechanisch beigemengten Verknisterungswasser (*S.* 12) zu unterscheiden.

Sowohl die Krystallwasser haltenden Säuren und Salzbasen, als auch Salze verlieren dasselbe bei einer gewissen höheren Temperatur vollständig. Bei rascher Erhitzung lösen sie sich anfänglich oft in dem Krystallwasser mehr oder weniger vollständig auf, sie kommen in *wässrigen Flufs*; das Wasser verdampft dann unter Kochen, und treibt, wenn das geschmolzene Salz zähe ist, dasselbe zu einer schwammigen Masse auf (Borax, Alaun); hierauf lassen sich mehrere dieser entwässerten Salze in der Glühhitze schmelzen, und es ist bei diesen dieser *feurige Flufs* vom wässrigen zu unterscheiden. Viele wasserhaltige Krystalle verlieren ihr Wasser schon unter der Temperatur, bei welcher sie in wässrigen Flufs kommen, vorzüglich leicht, wenn sie sich in einem luftleeren oder lufterfüllten Raume befinden, welcher Vitriolöl, Kalihydrat, Kalk, Chlorcalcium oder eine andere, den Wasserdampf begierig verschluckende Materie enthält (vgl. Vogel, *Schw.* 22, 160). Solche Verbindungen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in mäfsig trockener Luft ihr Wasser, wenigstens zum Theil, verlieren, heifsen *verwitternde* oder *fatiscirende*. Hierbei behalten sie zwar ihre äufsere Form, werden aber undurchsichtig, poros und leicht zerreiblich.

B. Das Wasser geht endlich noch mit vielen Körpern losere Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen ein, in

welchen das Wasser überwiegt, und welche eine flüssige Gestalt haben; namentlich mit Iod, Chlor, fast allen Säuren, allen Alkalien, vielen Salzen, vielen organischen Verbindungen u. s. w. Diese Verbindungen heifsen *wässrige Auflösungen,* wenn der andere Körper an sich fest ist; *wässrige, verdünnte Stoffe,* wenn der andere Körper auch für sich flüssig ist, wie verschiedene Säuren. Diese Verbindungen lassen sich in solche trennen, bei welchen das Wasser einen gasförmigen Körper, und in solche, bei welchen es einen andern tropfbar-flüssigen oder einen festen Körper in sich aufnimmt.

a. Das Wasser verschluckt sämmtliche *Gasarten.* Von einigen nimmt es ungefähr ein gleiches Maafs auf, von andern weniger, von noch andern bei weitem mehr.

1 Maafs Wasser absorbirt Maafse Gas

nach	Dalton,	Henry,	Saussüre,	Davy		
Fluorborongas	—	—	—	—	700	J. Davy.
Ammoniakgas	—	—	—	670	780	Thomson.
Salzsaures Gas	—	—	—	480	516	Thomson.
Fluorsiliciumgas	—	—	—	—	263	J. Davy.
Schwefligsaures Gas	20	—	43,78	30	33	Thomson.
Chloroxydgas	—	—	—	—	über 7	Stadion.
Cyangas	—	—	—	—,	4,5	Gay-Lussac.
Chlorgas	2 ungef.	—	—	—	—	—
Hydroselensaures Gas	—	—	—	—	über 3	Berzelius.
Hydrothionsaures Gas	1	1,08	2,53	—	3	Gay-Lussac u. Thénard.
Kohlensaures Gas	1	1,08	1,06	—		
Stickoxydulgas	1	0,86	0,76	0,54		
Oelerzeugendes Gas	0,125	—	0,155	—		
Phosphorwasserstoffgas	0,125	0,0214	—	0,025	0,018	Gengembre.
Oxydirtes Kohlenwasserstoffgas		—	0,051	—		
Kohlenwasserstoffgas	0,037	1,014	—	—		
Sauerstoffgas	0,037	0,037	0,065	—		
Stickoxydgas	0,037	0,050	—	0,10		
Stickgas	0,0156	0,0153	0,042	—		
Kohlenoxydgas	0,0156	0,0201	0,062	0,02		
Wasserstoffgas	0,0156	0,0161	0,046.	—		

Unter welchem äufsern Drucke auch ein minder leicht vom Wasser verschluckbares Gas stehe, so nimmt das Wasser bei derselben Temperatur immer gleichviel Maafse von ihm auf, also dem Gewichte nach von einem Gase, wenn es sich unter einem doppelten Luftdrucke befindet, noch einmal

so viel, und wenn es sich unter dem halben Luftdrucke befindet, halb so viel, als wenn es unter dem einfachen Luftdrucke steht. Henry. Bei Gasarten, von welchen das Wasser mehr als 1 Maafs verschluckt, nimmt die Verschluckbarkeit bei verstärktem oder vermindertem äufsern Druck nicht in einem so grofsen Verhältnisse zu oder ab. Dem verstärkten und geschwächten äufsern Drucke ähnlich wirken Erkältung und Erhitzung, durch welche der Umfang des Gases ebenfalls verringert oder vergröfsert wird, so dafs das Wasser von jedem Gase in der Kälte ein gröfseres Gewicht verschluckt, als in der Wärme.

Bietet man dem Wasser ein Gemenge von 2 oder mehreren Gasen zur Absorption dar, so absorbirt es beide Gase, jedoch nimmt es von jedem derselben weniger auf, als wenn es sich blofs mit einem von ihnen in Berührung befände.

Nach Dalton hängt die Gröfse der Absorption der einzelnen Gase von der Dichtigkeit ab, welche jedes derselben im unabsorbirt gebliebenen Gemenge besitzt. Da z. B. die Luft $^{21}/_{100}$ Maafse Sauerstoffgas auf $^{79}/_{100}$ Maafse Stickgas enthält, und da 1 Maafs Wasser nach Saussure von reinem Sauerstoffgas $^{1}/_{16}$ Maafs, und von reinem Stickgas $^{1}/_{24}$ Maafs aufnimmt, so nimmt 1 Maafs Wasser aus der Luft auf $^{21}/_{100} \cdot {}^{1}/_{16}$ Maafs = 0,0131 Maafs Sauerstoffgas, und $^{79}/_{100} \cdot {}^{1}/_{24}$ Maafs = 0,0329 Maafs Stickgas, zusammen 0,046 Maafs auf. Dieses beträgt auf 100 Maafs Gas 28,5 Maafs Sauerstoffgas. Beim fortgesetzten Kochen von, der Luft dargeboten gewesenem, Wasser erhielten v. Humboldt und Gay-Lussac ein Gasgemenge, welches 28 bis 33 Maafs Sauerstoffgas auf 72 bis 67 Maafs Stickgas enthielt. Ist ein Gemenge von minder leicht absorbirbaren Gasen in einem eingeschlossenen Raume mit Wasser in Berührung, so ändert sich das Verhältnifs seiner Gemengtheile, wenn nicht das Wasser sämmtliche Gase in demselben Verhältnisse verschluckt, in welchem sie gemengt sind. Immer gilt nach Dalton folgendes Gesetz: Bedeutet A, B, C u. s. f. den Umfang der einzelnen im Gasgemenge befindlichen 3 und mehr Gasarten; a, b, c u. s. f. die im unabsorbirten Gasrückstand übrig bleibende Menge derselben, w den Umfang des Wassers und $\frac{w}{m}$, $\frac{w}{n}$, $\frac{w}{p}$ das Raumverhältnifs, in welchem jede dieser Gasarten für sich vom Wasser verschluckbar ist, so ist: $A = a + \frac{w}{m} \cdot \frac{a}{a+b+c \text{ u.s.f.}}$; B ist $= b + \frac{w}{n} \cdot \frac{b}{a+b+c \text{ u.s.f.}}$; C ist $= c + \frac{w}{p} \cdot \frac{c}{a+b+c \text{ u.s.f.}}$; und $A + B + C = a + b + c \text{ u. s. f.} + \frac{w}{a+b+c \text{ u.s.f.}} \cdot \left(\frac{a}{m} + \frac{b}{n} + \frac{c}{p} \text{ u.s.f.}\right)$.

Die Absorption eines Gases erfolgt um so schneller, je grösser der äussere Druck, je niedriger die Temperatur und je mehr Berührungspuncte statt finden, also beim Schütteln viel schneller, als in der Ruhe. — Bei jeder Absorption eines Gases durch Wasser scheint Wärme frei zu werden, die bei den reichlicher verschluckbaren Gasen, wie bei salzsaurem Gas, über 100° gehen kann, bei kohlensaurem Gas höchstens $^1/_4{}^0$ beträgt, und bei noch weniger absorbirbaren Gasen nicht bemerklich ist. — Auch nimmt das Wasser durch die Aufnahme eines Gases an Umfang zu.

Die Verbindung des Wassers mit einer Luftart wird aufgehoben: 1. Durch Luftverdünnung. — 2. Durch Temperaturerhöhung. — 3. Durch das Hinzutreten anderer Gase. — 4. Durch das Hinzutreten nicht luftförmiger, mit Wasser mischbarer Substanzen. — 5. Durch das Gefrieren des Wassers. — 6. Durch besondere mechanische Veranlassungen.

Zu 1. Weil das Wasser von einer 100fach verdünnten Luftart dem Maafse nach gleichviel, aber dem Gewichte nach nur $^1/_{100}$ soviel absorbirt, als wenn sich die Luft unter gewöhnlichem Drucke befindet, so muſs, wenn mit Gas gesättigtes Wasser unter die Luftpumpe gebracht wird, das Gas im Verhältniſs der Verdünnung das Wasser verlassen. Die Gasentwicklung ist aber nie eine vollständige, theils, weil kein absolut luftleerer Raum hervorgebracht werden kann, theils, weil am Ende die Affinität des Wassers zum absorbirten Gase über seine Elasticität siegt. Dieses tritt bei schwach absorbirbaren Gasen erst spät ein, bei leicht absorbirbaren Gasen sehr frühe, so daſs sich z. B. aus wässriger Salzsäure durch die Luftpumpe nur ein kleiner Theil des salzsauren Gases entwickeln läſst, worauf die übrige Verbindung des Wassers mit Salzsäure als Ganzes verdampft.

Zu 2. Durch höhere Temperatur wird die Elasticität des Gases erhöht und seine Absorbirbarkeit geschwächt. Hierdurch kann aber immer bloſs ein Theil des Gases entfernt werden. Kömmt jedoch endlich das Wasser zum Kochen, so scheint die Anziehung, welche die sich bildenden Wasserdämpfe gegen die Gasart besitzen (vgl. *S.* 19 u. 126), letztere zu veranlassen, ihre Verbindung mit dem liquiden Wasser fast völlig zu verlassen und sich, mit den Wasserdämpfen gemengt, zu entwickeln. Mehrstündiges Kochen entfernt daher die schwerer absorbirbaren Gase und das Ammoniakgas aus dem Wasser; dagegen nicht die übrigen leichter verschluckbaren Luftarten, wie salzsaures Gas; von diesem kann sich zwar

anfangs ein Theil gasförmig abscheiden, dann verdampft aber sämmtliches Wasser mit sämmtlicher Salzsäure als ein chemisch verbundenes Ganzes, und der noch nicht verdampfte Rückstand ist so reich an Salzsäure, wie der verdampfte. Es ist auffallend, daſs sich das Stickgas viel leichter aus dem Wasser durch Kochen entfernen läſst, als das Sauerstoffgas, so daſs, wenn man lufthaltiges Wasser kocht, und die sich dabei entwickelnde Luft in verschiedenen Antheilen auffängt, die ersteren verhältniſsweise viel weniger Sauerstoffgas und mehr Stickgas enthalten, als die letzteren.

Zu 3. Kömmt, mit einer Luftart A gesättigtes, Wasser mit einer andern Luftart B in Berührung, so wird, dem obigen DALTON'schen Gesetze gemäſs, so viel von der erstern ausgetrieben und von der letztern aufgenommen werden, bis vom Gase A bloſs noch $\frac{w}{m} \cdot \frac{a}{a+b}$ verschluckt geblieben, und auſserdem vom Gase B noch $\frac{w}{n} \cdot \frac{b}{a+b}$ aufgenommen ist. Ist hierbei die Verschluckbarkeit beider Gase dieselbe, also $m = n$, so wird das mit dem Wasser in Berührung gebrachte Gas B bei seiner Umwandlung in ein Gemenge von A und B keine Umfangsänderung erleiden; ist dagegen B reichlicher oder minder reichlich verschluckbar als A, so wird das entstandene Gasgemenge einen geringern oder einen gröſsern Umfang haben, als das Gas B vorher besaſs. Kömmt mit irgend einem andern Gase A gesättigtes Wasser mit der freien atmosphärischen Luft in Berührung, so wird sich A völlig entwickeln, während das Wasser die Gemengtheile der Luft absorbirt. Denn, drücken wir, nach obiger Formel, die Menge des nicht absorbirt bleibenden, sondern ausgetriebenen Gases A mit a aus, und die fast unendliche Menge des nicht absorbirten Sauerstoffgases, Stickgases und kohlensauren Gases, welche zusammen die gemeine Luft constituiren, mit b, c und d, so ist der Bruch $\frac{a}{a+b+c+d}$ so unbedeutend klein, daſs er, mit $\frac{w}{m}$ multiplicirt, eine fast verschwindende Gröſse giebt, welche die Menge ausdrückt, in welcher das Gas A vom Wasser absorbirt bleibt, wenn dieses der freien Luft dargeboten wird. Bringt man umgekehrt irgend ein Gas, z. B. unter einer Glocke, mit lufthaltigem Wasser in Berührung, so wird es zum Theil vom Wasser absorbirt, während das Sauerstoffgas und Stickgas des Wassers in die Glocke tritt, und sich dem nicht absorbirten Gase *beimengt*. Erfolgen durch Temperaturwechsel oder Erschütterung Bewegungen in dem Sperrwasser, wodurch das mit dem eingesperrten Gase in Berührung tretende lufthaltige Wasser erneuert wird, so hat dieses am Ende alles fremdartige Gas absorbirt, und wieder an einer andern Stelle in die Luft ausgehaucht, während die Glocke bloſs noch das Sauerstoffgas und Stickgas der gemeinen Luft enthält.

Zu 4. Löst man in Wasser, welches irgend ein Gas absorbirt enthält, verschiedene Salze, oder fügt man zu demselben Vi-

triolöl u. s. w., so vermindert sich durch die neue Verbindung, in welche das Wasser tritt, die absorbirende Kraft desselben, und es läfst einen Theil des verschluckten Gases entweichen.

Zu 5. Wasser, mit einem Gase vereinigt, von welchem es höchstens 1 Maafs aufzunehmen vermag, einer Kälte ausgesetzt, bei welcher es sich in Eis verwandelt, läfst im Moment des Festwerdens das verschluckte Gas frei werden. Die Verbindungen des Wassers mit reichlicher verschluckbaren Gasarten dagegen gefrieren als Ganze, ohne dafs sich Gas entwickelt.

Zu 6. Wenn gashaltiges Wasser unter einen geringeren äussern Druck oder in eine höhere Temperatur gebracht wird, als, bei welchen es gesättigt wurde, so entweicht der Theil des Gases, der nach Obigem frei werden sollte, nicht immer sogleich. Seine Entwicklung wird jedoch beschleunigt theils durch Schütteln, theils durch Hineinwerfen von Sand, Blattsilber und andern eckigen Körpern, durch Eintauchen eines Glasstabes, Drathes u. s. w., und die hineingebrachten Körper bedecken sich sogleich mit Gasblasen (vgl. *S.* 50 u. 131).

Sämmtliche Verbindungen des Wassers mit luftförmigen Stoffen sind als chemische zu betrachten. Dalton nimmt an, Gasarten, von welchen 1 Maafs Wasser höchstens 1 Maafs aufnehme, würden blofs mechanisch von ihm aufgenommen, so dafs sich die Gasatome in den Poren des Wassers vertheilen. Die Gründe dafür und dagegen habe ich zusammengestellt in Gehler's physik. Wörterbuch, Ausgabe 2, B. 1. *S.* 73.

b. Die Auflösung tropfbar-flüssiger und fester Körper in Wasser erfolgt theils unter Wärmeentwicklung, theils unter Wärmeverschluckung. Die Verbindung hat meistens eine gröfsere Dichtigkeit, als sich durch Rechnung als Mittel findet. Unter 0° scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten oft ein Theil des Wassers oder sämmtliches Wasser als Eis aus. Körper, welche aus der Luft das dampfförmige Wasser an sich ziehen, um sich darin aufzulösen, sind *zerfliefsende, deliquescirende Körper.* Doch hängt diese Zerfliefsbarkeit vom Hygrometerstand und der Temperatur der Luft ab (vgl. Gay-Lussac, *Gilb.* 42, 246). Im Ganzen ist das Wasser in den Auflösungen durch geringere Affinität gebunden, als in den unter A aufgeführten Verbindungen*).

*) Um aus einer Gasart allen Wasserdampf zu entfernen, bedient man sich derjenigen unter A und B, b begriffenen Körper, wel-

Es ist merkwürdig, dafs das Wasser nur wenige einfache Stoffe auflöst, und diese nur in geringer Menge; dafs es dagegen vorzüglich diejenigen Verbindungen aufnimmt, die einen seiner Bestandtheile, oder alle beide enthalten; dafs vorzüglich durch das Medium des Wassers die saure Reaction der Säuren, die alkalische der Alkalien erst bemerklich wird; dafs manche, in Wasser nicht lösliche, Basen erst dann alkalisch auf Pflanzenfarben einwirken, wenn sie durch irgend eine Verbindung in Wasser löslich gemacht sind, z. B. Bleioxyd durch Verbindung mit wenig Essigsäure u. s. w. vgl. Döbereiner (*Gilb.* 58, 213).

Das Wasser nimmt von einem gegebenen Salze bei einer gegebenen Temperatur gleich viel auf, man bewege das Wasser mit dem Salze, bis es gesättigt ist, bei der gegebenen Temperatur; oder man löse das Salz in heifsem Wasser auf, und lasse es erkalten und längere Zeit stehen, bis aller Ueberschufs herauskrystallisirt ist. Gay-Lussac. Die Auflösbarkeit der Salze in Wasser nimmt im Durchschnitt mit der Temperatur zu; nur beim citronensauren Kalk und wenigen andern Salzen zeigt sich das Gegentheil. Auch zeigt sich beim Glaubersalz die merkwürdige Thatsache, dafs seine Löslichkeit im Wasser beim Erwärmen bis zu 33° in raschem Verhältnisse zu-, dann bei weiterem Erhitzen wieder langsam abnimmt. — Bei manchen Salzen nimmt die Löslichkeit mit der Erwärmung in einem sehr einfachen Verhältnisse zu, so dafs, wenn ihre Löslichkeit bei 0° gefunden ist, und die Zunahme der Löslichkeit durch Temperaturerhöhung um 1°, hieraus die Löslichkeit bei jeder gegebenen Temperatur berechnet werden kann. So lösen 100 Wasser bei 0° 29,23 Chlorkalium auf, und bei jedem Grade Temperaturerhöhung 0,2738 weiter; seine Löslichkeit bei 40° ist also $= 29,23 + 40 \cdot 0,2738$; auf ähnliche Weise verhält sich schwefelsaures Kali, Chlornatrium, Chlorbaryum und trockene schwefelsaure Bittererde. Bei vielen andern Salzen, wie bei salpetersaurem Kali, chlorsaurem Kali, schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Baryt steigt die Löslichkeit in einem viel rascheren Verhältnisse, als die Temperaturerhöhung. Gay-Lussac. — Die auflösende Kraft des Wassers gegen ein Salz nimmt bisweilen zu, wenn das Wasser schon ein anderes Salz gelöst enthält, wahrscheinlich theils, sofern das eine Salz Affinität gegen das andere hat, theils, weil bisweilen

che besonders grofse Affinität gegen das Wasser haben, wie des Kali- und Natronhydrats, des Baryts, Strontians, Kalks, des Vitriolöls, des Phosphorsäurehydrats, trockener zerfliefslicher Salze, wie des salpetersauren Kalks, des essigsauren Kali's, der salz- oder salpetersauren Bittererde u. s. w., ferner des geglüheten Gypses, und endlich solcher Körper, welche sich der einzelnen Bestandtheile des Wassers mit Gewalt bemächtigen, wie des Chlorcalciums und Fluorborons.

eine theilweise Zersetzung durch doppelte Affinität eintritt. So löst sich salpetersaures Kali reichlicher in einer wässrigen Lösung des Kochsalzes, oder des salpetersauren Kalks, als in reinem Wasser u. s. w. (vgl. Longchamp, *Ann. Chim. Phys.* 9, 5; auch *N. Tr.* 3, 1, 209).

B. Wasserstoff-Hyperoxyd.

Oxydirtes Wasser, Sauerstoffwasser.

Bildung. 1. Wasser, mit Sauerstoffgas geschüttelt, absorbirt zwar nach Dalton und Henry nur $^1/_{27}$, nach Saussure $^1/_{16}$ Maafs Sauerstoffgas, allein de Marty fand schon, dafs das Wasser mit der Zeit immer mehr Sauerstoffgas in sich nehme, ohne dafs zu bestimmen sey, was aus ihm werde; auch trieb Paul durch heftige Compression 1 Maafs Sauerstoffgas in 2 Maafs Wasser. — 2. In reichlicherer Menge erzeugt sich das Wasserstoffhyperoxyd durch Zersetzung des Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- oder Calcium-Hyperoxyds durch solche wässrige Säuren, welche mit der Salzbasis, die aus dem Hyperoxyd entsteht, indem dieses seinen überschüssigen Sauerstoff an das Wasser abtritt, ein in Wasser lösliches Salz geben. Thénard.

Darstellung. Man bereitet reinen Baryt durch Glühen eisen- und manganfreien salpetersauren Baryts in einer Porcellanretorte; man bringt den in nufsgrofse Stücke zerschlagenen Baryt in eine beschlagene Glasröhre, erhitzt diese bis zum gelinden Glühen, und leitet nun kohlensäurefreies, und durch gebrannten Kalk getrocknetes Sauerstoffgas hindurch, welches in den ersten 8 Minuten begierig vom Baryt verschluckt wird. Fängt das Sauerstoffgas an, am anderen Ende der Röhre (aus welcher eine Gasentwicklungsröhre unter Wasser leitet) zu entweichen, so unterhält man den Strom von Sauerstoffgas noch 10—15 Minuten lang. Das so gebildete Hyperoxyd wird nach dem Erkalten in einer Flasche verwahrt. — Zu 200 Gramm Wasser fügt man so viel Salzsäure, als ungefähr zur Neutralisation von 15 Gramm Baryt nöthig ist; in diese, in einem Cylinder befindliche, durch Umgebung mit Eis erkältete, Flüssigkeit bringt man mittelst

eines hölzernen Spatels 12 Gramm schwach befeuchtetes und im Achatmörser zerriebenes Hyperoxyd, welches sich beim Bewegen vollständig und ohne Aufbrausen auflöst. Nun fällt man den Baryt durch tropfenweise, bis zum schwachen Ueberschufs zugefügtes Vitriolöl; das schnellere Niederfallen des schwefelsauren Baryts ist ein Beweis, dafs die Schwefelsäure im Ueberschufs vorhanden ist. Es werden jetzt neue 12 Gramm Hyperoxyd in derselben Flüssigkeit gelöst, und wieder durch Schwefelsäure gefällt. Man trennt jetzt die Flüssigkeit, welche Salzsäure, Schwefelsäure, viel Wasser und wenig Wasserstoffhyperoxyd enthält, durch Filtration vom schwefelsauren Baryt, süfst denselben mit wenig Wasser aus, und hebt das letzte Waschwasser für die folgenden Aussüfsungen auf. Das Filtrat wird wieder, wie oben, 2mal mit Hyperoxyd und 2mal mit Schwefelsäure zusammen gebracht. Hierauf wird wieder filtrirt, und auf dieselbe Weise fortgefahren, bis 90 bis 100 Gramm Baryumhyperoxyd verbraucht sind. Die so erhaltene Flüssigkeit würde bei der Zersetzung 25 bis 30 Maafse Sauerstoffgas liefern. Sie wird, mit Eis umgeben, mit Baryumhyperoxyd übersättigt; hierbei scheiden sich gelbbraune Flocken von Alaunerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Manganoxyd ab (die von der Porcellanretorte herrühren), welche man, weil sie Sauerstoffgasentwicklung veranlassen, möglichst schnell durch Filtration durch Leinen und Auspressen desselben von der Flüssigkeit trennt. Sollte dieselbe noch mehr von diesen Oxyden enthalten, so werden dieselben durch etwas in Ueberschufs zugesetztes Barytwasser gefällt, worauf wiederum eine möglichst rasche Filtration durch mehrere Filter zugleich und Auspressen derselben zwischen Leinen nöthig ist. Hierauf schlägt man durch behutsam, nur in ganz kleinem Ueberschufs hinzugesetzte Schwefelsäure sämmtlichen Baryt nieder, und filtrirt. — Um aus dieser Flüssigkeit, welche blofs Wasser, Wasserstoffhyperoxyd, Salzsäure und sehr wenig Schwefelsäure enthält, die Salzsäure zu entfernen, wird sie, mit Eis umgeben, durch schwefelsaures Silberoxyd gefällt, welches genau in dem Ver-

hältnisse zugefügt werden mufs, dafs die über dem niederfallenden Chlorsilber befindliche Flüssigkeit weder Salzsäure, noch auch Silber enthält, also weder Silberlösung, noch Salzsäure trübt. (An der schnellern Klärung der vorher trüben Flüssigkeit erkennt man, dafs das schwefelsaure Silberoxyd in hinreichender Menge zugefügt ist). Man trennt die Flüssigkeit durch Filtration und Auspressen vom Chlorsilber, und filtrirt das trüb Erhaltene nochmals. — Um dieser Flüssigkeit auch die Schwefelsäure zu entziehen, und ein reines Gemisch von Wasser und Wasserstoffhyperoxyd zu erhalten, reibt man sie in einem mit Eis umgebenen Glasmörser mit gelöschtem, zerriebenen und in Wasser vertheilten Baryt, den man allmälig fast bis zur gänzlichen Sättigung der Schwefelsäure zusetzt. Hierauf filtrirt man, prefst das Filter zwischen Leinen aus, und übersättigt die Flüssigkeit ein wenig mit Barytwasser, wo aufser schwefelsaurem Baryt oft noch Eisen- und Manganoxyd niederfällt, und daher rasch filtrirt werden mufs. Der überschüssige Baryt wird durch vorsichtig zugefügte verdünnte Schwefelsäure entfernt, so dafs eher die Schwefelsäure ganz wenig vorwaltet. (Auch kann man sämmtliche Schwefelsäure, statt durch gelöschten Baryt und Barytwasser, durch künstlich bereiteten fein vertheilten kohlensauren Baryt entziehen). — Um endlich das Wasser ganz oder gröfstentheils aus der Flüssigkeit zu entfernen, stellt man das dieselbe enthaltende Gefäfs in eine Vitriolöl-haltende Schale, und bringt das Ganze unter die Glocke der Luftpumpe, wo das Wasser vorzugsweise verdampft; man bewegt hier die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit; sollte sie Kieselerdeflocken absetzen, welche Sauerstoffgasentwickelung veranlassen, so ist sie mittelst des Hebers davon zu decantiren; sollte sie Sauerstoffgas entwickeln, was eintritt, sobald die Flüssigkeit gegen 250 Maafse Sauerstoffgas enthält, so sind 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zuzufügen. Die Concentration ist nach einigen Tagen beendigt, wenn die Flüssigkeit bei der Zersetzung 475 Maafs Sauerstoffgas entwickelt; denn dieser Rückstand würde bei weiterem Verwei-

len im luftleeren Raume als Ganzes verdampfen. — Aufbewahrung in langen, mit Stöpsel versehenen und mit Eis umgebenen Glasröhren; doch auch so zersetzt sich dieser Körper allmälig durch langsame Sauerstoffgasentwicklung.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Liquidum von 1,452 spec. Gewicht. — Gefriert noch nicht bei — 30°; verdampft, wiewohl viel schwerer, als Wasser, im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur ohne Zersetzung. — Röthet nicht Lackmus, sondern bleicht allmälig Lackmus- und Curcumapapier; geruchlos; schmeckt herb und bitter, dem Brechweinstein ähnlich; macht dabei die Zunge weifs und verdickt den Speichel; auf die Haut gebracht, macht es augenblicklich die Oberhaut weifs, und erregt nach einiger Zeit heftiges Jucken.

	M.G.		Thénard.			Maafs.
Wasserstoff	1	1	5,9	6,02	Wasserstoffgas	1
Sauerstoff	2	16	94,1	93,98	Sauerstoffgas	1
Wasserstoffhyperoxyd	1	17	100,0	100,00		

Zersetzungen. Der Wasserstoff hält das zweite M.G. Sauerstoff sehr lose; durch viele, zum Theil räthselhafte, Veranlassungen trennt sich dieses zweite M.G. Sauerstoff, als Gas, dessen Umfang bei 14° und bei 0,76 Barometer das 475fache von dem der Flüssigkeit beträgt, oft mit grofser, ein lebhaftes Aufbrausen oder eine Explosion verursachender Schnelligkeit, und mit *Wärmeentwickelung* und oft sogar mit, im Dunkeln zu bemerkender, *Lichtentwickelung* vom zurückbleibenden Wasser. Die Explosion erregen vorzüglich Silberoxyd, rothes oder braunes Bleioxyd, Manganhyperoxyd, Osmium, Platin und Silber, wenn man auf ihr höchst feines Pulver das Wasserstoffhyperoxyd tropfenweise fallen läfst.

Die Zersetzungen sind folgende:

1. In dem Kreise der Voltaischen Säule zersetzt sich das Hyperoxyd, gleich dem Wasser, allmälig in Wasserstoffgas am negativen, in Sauerstoffgas am positiven Pole, nur dafs letzteres mehr beträgt, als beim Wasser.

2. Durch eine gewisse höhere Temperatur. In der Frostkälte zersetzt sich das Wasserstoffhyperoxyd sehr langsam; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es nur bisweilen eine Blase Sauerstoffgas, so dafs es erst nach einigen Monaten zersetzt ist; bei 20° wird das Blasenwerfen schon bemerklicher. Dieses kann bei einer plötzlichen Erhitzung bis zu 100° in eine Art von Explosion übergehen. Am Ende ist reines Wasser übrig. Sonnenlicht scheint die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beschleunigen.

3. Durch Berührung mit gewissen Materien, welche hierbei theils unverändert bleiben, theils einen Theil des Sauerstoffs vom Hyperoxyd aufnehmen, theils umgekehrt zugleich ihren eigenen Sauerstoff entwickeln. Die Heftigkeit, mit welcher diese Materien die Sauerstoffgasentwicklung aus dem Hyperoxyd zuwege bringen, hängt theils von ihrer chemischen Natur ab, theils von ihrer verschieden feinen Vertheilung; je gröfser diese, desto schneller ist die Wirkung.

a. Stoffe, welche Sauerstoffgas entwickeln, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden, sind: Kohle, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium (diese heftig), Quecksilber, Blei (diese mäfsig), Kupfer, Nickel, Kobalt und Kadmium (diese sehr schwach). Sehr heftige Zersetzung bewirken ferner: Manganhyperoxyd und Hyperoxydul, Kobalthyperoxyd, Massicot; mäfsige: Eisenoxydhydrat, Kali oder Natron (auch wenn sie in Wasser gelöst sind), Bittererdehydrat, Nickeloxyd und Nickeloxydhydrat; schwache: Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Bittererde; sehr schwache: Eisenoxydul-Oxyd, Uranoxyd, Titanoxyd, Ceroxyd, Zinkoxyd, das Hyperoxydhydrat von Baryum, Strontium oder Calcium; ferner: kohlensaures Natron, doppelt-kohlensaures Kali, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorantimon, salzsaures Manganoxydul, und salpetersaures Manganoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd. Auch erfolgt mäfsig rasche Zersetzung durch Faserstoff des Bluts (der dabei keine Veränderung zu erleiden scheint, da er wiederholt zu demselben Zwecke angewendet werden kann) und durch das ausgewaschene Parenchyma der Lunge, Niere und Milz, (das durch diese thierische Theile entwickelte Sauerstoffgas ist frei von kohlensaurem und Stickgas); während flüssiges und geronnenes Eiweifs, Thierleim und Harnstoff nicht zersetzend einwirken.

b. Stoffe, welche nicht blofs den Sauerstoff des Hyperoxyds entwickeln, sondern zugleich ihren eigenen, und dadurch reducirt werden, sind: Platinoxyd, Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd (welche hierbei zu Metall reducirt werden), und rothes und brau-

nes Bleihyperoxyd (welche auf die Stufe des gelben Oxyds zurückgehen). Die Wirkung ist bei allen diesen Oxyden sehr heftig. Die Reduction betrachtet Thénard als eine Folge der Wärmeentwicklung.

c. Folgende Stoffe nehmen, während sie einen Theil des Sauerstoffs des Hyperoxyds in Gasgestalt frei werden lassen, den andern Theil in sich auf, und verwandeln sich in folgende Materien: Selen in Selensäure (heftig wirkend); Kalium in Kali; Natrium in Natron; Arsenik in Arseniksäure; Molybdän in Molybdänsäure (diese 4 unter heftiger Wirkung und Entflammung); Scheel in Scheelsäure (mäſsig heftig); Chrom in Chromsäure; Zink in Zinkoxyd (sehr schwach); Barythydrat in Hyperoxydhydrat; Kupferoxydhydrat in das gelbe Hydrat eines höhern Oxyds; Manganoxydulhydrat in Hyperoxydulhydrat; Kobaltoxydhydrat in Hyperoxydhydrat; Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat; arsenige Säure in Arseniksäure; Schwefelarsenik und Schwefelmolybdän, unter heftiger bis zur Lichtentwicklung gehender Wirkung, in Schwefel und in Arsenik- oder Molybdänsäure; Schwefel-Antimon, -Blei, -Eisen und -Kupfer in schwefelsaures Metalloxyd unter starker Wärmeentwicklung (Schwefelwismuth und Schwefelzinn wirken sehr schwach, Schwefelquecksilber und Schwefelsilber gar nicht); Mineralkermes und hydrothionsaures Eisenoxydul unter heftiger Wirkung in schwefelsaure Metalloxyde, und eben so hydriodsaurer Baryt wahrscheinlich in iodsauren.

d. Folgende Stoffe nehmen das zweite M.G. Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds völlig auf, ohne einen Theil frei werden zu lassen, und werden dadurch zu folgenden Substanzen: Schweflige Säure zu Schwefelsäure; wässrige Hydrothionsäure langsam zu Wasser und Schwefel; wässrige Hydriodsäure zu Wasser und Iod; in Wasser gelöster Baryt, Strontian und Kalk zu Hyperoxydhydraten; Zinnoxydulhydrat zu Zinnoxydhydrat.

In Berührung mit Pflanzenstoffen, wie kleesaurem Kali, essigsaurem Kali, Weingeist, Campher, Olivenöl, Sandarak, Holzfaser, Stärkmehl, Gummi und gemeinem und Manna-Zucker entwickelt zwar das Hyperoxyd nicht auffallend mehr Sauerstoffgas, als, für sich aufbewahrt, jedoch zeigt sich dieses Gas, wenigstens bei Zucker und Stärkmehl, mit kohlensaurem gemengt.

Ohne zersetzende Wirkung zeigen sich Antimon, Tellur, Zinn und Eisen; Alaunerde, Kieselerde, Scheelsäure, Chromoxydul, Antimonoxydul, antimonige Säure und Zinnoxyd; phosphorsaures Natron, schwefelsaures Kali, Natron, Baryt, Strontian und Kalk, Alaun, mineralischer Turbith, chlorsaures Kali, salpetersaures Kali, Natron, Baryt, Strontian und Bleioxyd, Chlorzink, Sublimat und Chlorzinn im Maximum.

Verbindungen. a. Das Wasserstoffhyperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Aus diesem Gemische gefriert in der Kälte ein Theil des Wassers heraus. Dieselben Umstände, welche die Zersetzung des reinen Hyperoxyds veranlassen, bewirken auch die des mit Wasser gemischten, nur dafs die Zersetzung minder heftig, nie mit Lichtentwickelung, meistens mit keiner Wärmeentwickelung verbunden und nicht so schnell beendigt ist.

b. Das Wasserstoffhyperoxyd geht mit wässrigen Säuren, wie mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Arsenik-, Klee-, Wein-, Citronen- und Essigsäure Verbindungen ein, in welchen es minder leicht zersetzbar ist, und in welchen man einige Zeit die Säure für stärker oxydirt hielt. Man erhält sie theils durch unmittelbares Zusammenmischen, theils durch Auflösen des Baryumhyperoxyds in einer wässerigen Säure, und durch Fällung des Baryts mittelst behutsam zugesetzter Schwefelsäure, theils, indem man die Verbindung der wässrigen Salzsäure mit Wasserstoffhyperoxyd durch die Verbindung des Silberoxyds mit derjenigen Säure zersetzt, welche man an das Wasserstoffhyperoxyd bringen will. In diesen Verbindungen ist der Sauerstoff inniger gebunden, so dafs die Entwicklung des Sauerstoffgases minder leicht und langsamer aus ihnen erfolgt, als aus dem reinen Wasserstoffhyperoxyd; bei der Neutralisation dieser Säuren mit einem Alkali tritt die vorige leichte Zersetzbarkeit wieder ein. Je mehr Säure dem Wasserstoffhyperoxyd beigemischt ist, um so mehr wird durch die Affinität der Säure zu demselben dessen Zersetzung durch höhere Temperatur und durch Hinzubringen der meisten der oben genannten Körper erschwert. Dabei ist es auffallend, dafs, wiewohl Gold das reine Hyperoxyd viel heftiger zersetzt, als Wismuth, doch eine kleinere Menge von Säure nöthig ist, um die zersetzende Wirkung des Goldes aufzuheben, als die des Wismuths.

In diesen mit Wasserstoffhyperoxyd verbundenen Säuren lösen sich mehrere Metalle ruhig auf, indem sie den Sauerstoff des Hyperoxyds aufnehmen, dasselbe dadurch in Wasser verwandeln, und sich im oxydirten Zustande mit den Säuren vereinigen. Braunstein, welcher bei seiner zersetzenden Einwirkung auf reines Wasserstoffhyperoxyd keine Veränderung erleidet, entwickelt, wenn demselben Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure beigemischt ist, so viel

Sauerstoff, daſs er zu Manganoxydul reducirt wird, und löst sich als solches in den Säuren auf. Also die repulsive Kraft des Sauerstoffs vom Wasserstoffhyperoxyd auf den Sauerstoff vom Braunstein nebst der Affinität der Säuren zu Manganoxydul bewirken die Zersetzung des Braunsteins, welche durch eine dieser Ursachen allein nicht hervorgebracht werden kann.

C. *Wasserstoff-Suboxyd?*

Zwar nimmt das Wasser nach Henry nur $1/_{64}$, nach Dalton $1/_{50}$, nach Saussure $1/_{22}$ Maaſs Wasserstoffgas auf. Allein da sich nach Paul durch starken Druck 1 Maaſs Wasserstoffgas in 3 Maaſs Wasser treiben läſst, und da de Marty fand, daſs das Wasser sich nach und nach immer mit mehr Wasserstoffgas vereinigen lasse, so wird hieraus die Existenz eines Wasserstoffsuboxyds sehr wahrscheinlich, welches gegen 2 M.G. Wasserstoff 1 M.G. Sauerstoff enthalten möchte. Dasselbe soll nach Kastner (*Berl. Jahrb.* 1820, 472) erhalten werden durch wiederholtes Sättigen des Wassers mit Hydrothionsäure in der Kälte und Entziehen des Schwefels aus demselben mittelst verschiedener Metalle.

Fernere Verbindungen des Wasserstoffs. A. Der Wasserstoff bildet 15 *Wasserstoffsäuren, Hydracides,* nämlich die Krokon-?, die hydrothionige, die Hydrothion-, die Xanthon-?, die Roth-?, die Hydroselen-, die hydriodige, die Hydriod-, die Salz-, die Fluſs-, die Blau-, die Schwefelblau-, die geschwefelte Schwefelblau-, die Hydrothion-Schwefelblau- und die Hydrotellur-Säure. Die 14 ersten können als *mineralische Wasserstoffsäuren* von der letzten, als einer *metallischen Wasserstoffsäure* unterschieden werden*). Die Wasserstoffsäuren enthalten meistens 1 M.G. Wasserstoff.

*) Viele Chemiker sehen mit Davy in den Wasserstoffsäuren den Wasserstoff als die säurefähige Grundlage, und dagegen den Schwefel, das Selen, Iod, Chlor u. s. w. als das säuernde Princip an, wofür die elektrochemische Ansicht zu sprechen scheint. Da jedoch Schwefel, Selen, Iod, Chlor u. s. f. mit keinem andern Körper als gerade mit Sauerstoff oder Wasserstoff eine Säure zu bilden vermögen (denn daſs man an Phosgen, Chlorphosphor im Maximum, Cyan und Chlorcyan lackmusröthende Eigenschaften gefunden haben will, läſst sich aus der Gegenwart einer Spur von Wasser und, bei Cyan, auch von Kohlensäure ableiten), und da die wasserstoffreichere Hy-

Bringt man eine Wasserstoffsäure, z. B. Hydrothion-, Hydroselen-, Hydriod-, Salz- oder eine andere Säure, mit einem salzfähigen Metalloxyd in Berührung, so sind folgende 2 Fälle möglich: 1. Entweder verbindet sich die Wasserstoffsäure als solche mit dem Metalloxyd als solchem zu einem wasserstoffsauren Metalloxyd. 2. Oder der Wasserstoff der Wasserstoffsäure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser, und das Radical der Wasserstoffsäure mit dem Metalle des Metalloxyds zu einem Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor- u. s. w. Metall; und zwar reicht entweder der Wasserstoff der Säure gerade hin, um mit allem Sauerstoff des Metalloxyds Wasser zu bilden; oder er ist überschüssig, und es bleibt also z. B. neben dem gebildeten Schwefelmetalle u. s. f. noch unzersetzte Hydrothionsäure u. s. f.; oder es ist der Sauerstoff des Metalloxyds über den Wasserstoff der Säure vorwaltend, und es bleibt neben dem Schwefelmetall u. s. f. noch unzersetztes Metalloxyd. In dem Falle, wo beim Zusammenbringen einer Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd eine in Wasser unauflösliche Verbindung entsteht, welche, nach gehörigem Trocknen, bei weiterem Erhitzen kein Wasser entwickelt, läfst sich mit Bestimmtheit annehmen, dafs der Fall 2. eingetreten ist. Wenn dagegen der durch Zusammenbringen einer wässrigen Wasserstoffsäure mit dem Metalloxyd entstehende Körper entweder im Wasser gelöst bleibt, oder, wenn er sich daraus abscheidet, doch beim, nach dem Trocknen vorgenommenen, stärkern Erhitzen noch Wasser entwickelt, so sind beide Fälle denkbar, und es läfst sich nicht bestimmt angeben, welcher von beiden wirklich eingetreten ist. Man weifs also zwar, dafs beim Vermischen der in Wasser gelösten (aus Chlor und Wasserstoff bestehenden) Salzsäure und des Silberoxyds Chlorsilber und Wasser entsteht, weil der gebildete weifse Körper nach dem Trocknen sich blofs aus Chlor und Silber zusammengesetzt zeigt, und also beim Erhitzen kein Wasser entwickelt; allein man weifs nicht, ob, wenn man wässrige Salzsäure mit wässrigem Natriumoxyd vermischt, die so erhaltene Flüssigkeit eine Auflösung von salzsaurem Natriumoxyd (welches erst beim Abdampfen des Wassers sich in verdampfendes Wasser und Chlornatrium zersetzt) oder von schon gebildetem Chlornatrium in Wasser ist, und ob der Niederschlag, welchen Hydrothionsäure mit in Wasser gelöstem schwefelsauren Zinkoxyd bewirkt, sofern derselbe, auch nach völligem Trocknen, bei stärkerem Erhitzen noch Wasser liefert, als eine Verbindung von Hydrothionsäure und Zinkoxyd (die sich erst bei höherer Temperatur in Wasser und Schwefelzink zer-

drothion- und Hydriodsäure stärkere Säuren sind, als die wasserstoffärmere hydrothionige und hydriodige Säure, so scheint es mir einfacher, den Grund der sauren Natur der Wasserstoffsäuren vorzugsweise im Wasserstoff zu suchen.

setzen), oder als eine Verbindung von Schwefelzink und Wasser, als gewässertes Schwefelzink zu betrachten ist. — Defsgleichen, wenn man Schwefelkalium oder Chlornatrium in Wasser löst, so weifs man nicht, ob es sich als solches löst, oder, unter Zersetzung des Wassers, als hydrothionsaures Kaliumoxyd und als salzsaures Natriumoxyd.

Nach der einen Ansicht, welche von Berzelius, Gay-Lussac u. A. angenommen ist, giebt es demnach keine wasserstoffsaure Metalloxyde, sondern gewässerte, oder in Wasser gelöste Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor- u. s. f. Metalle. Nach der anderen Ansicht, welche in diesem Werke befolgt ist, sind die Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor- u. s. f. Metalle nicht als solche mit Wasser verbindbar und darin löslich, sondern blofs, sofern sie sich durch Zersetzung eines Theils des Wassers und Aneignung von dessen Bestandtheilen in wasserstoffsaure Metalloxyde verwandeln. Will man die Ansicht von Berzelius und Gay-Lussac consequent durchführen, so hat man nicht blofs anzunehmen, dafs beim Vermischen wässriger Flufssäure und Boraxsäure Fluorboron und Wasser entsteht, sondern auch, dafs durch Vermischung von Salzsäure und Phosphorsäure: Chlorphosphor und Wasser; von Salzsäure und Schwefelsäure: Chlorschwefel und Wasser; von Salzsäure und Salpetersäure: Chlorstickstoff und Wasser; von Salzsäure und Kohlensäure Chlorkohlenstoff und Wasser entstehen, u. s. f. Von diesen Annahmen sind mehrere ganz unzulässig, und dennoch läfst sich bei dieser Ansicht von Berzelius keine Gränze angeben, mit welchen Sauerstoffverbindungen sich die Wasserstoffsäuren zersetzen, und mit welchen nicht.

B. Es giebt eine durch Wasserstoff hervorgebrachte salzfähige Basis, das Ammoniak.

C. Die übrigen unorganischen Verbindungen des Wasserstoffs erscheinen theils als brennbare Gasarten, wie ölerzeugendes Gas, Kohlen-, Boron-, Phosphor-, Kalium-, Arsenik- und Zink-Wasserstoffgas, theils als feste Körper, wie Wasserstoffkalium und Wasserstoffarsenik.

D. In allen organischen Verbindungen macht der Wasserstoff einen wesentlichen Bestandtheil aus.

Drittes Kapitel.

Kohlenstoff.

LAVOISIER über die Bildung der Kohlensäure. *Crell Ann.* 1788, 1, 552 u. 2, 55.
CRUIKSHANK über die Verbindungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs mit der Kohle. *Scher. J.* 7, 371.
TENNANT über die Natur des Diamants. *Scher. J.* 2, 287.
MACKENZIE Versuche über die Verbrennung des Diamants. *Scher. J.* 7, 362.
ALLEN u. PEPYS über die Kohlensäure und den Diamant. *N. Gebl.* 5, 664.
THEOD. DE SAUSSURE sur la combustion de plusieurs espèces de charbon, et sur le gas hydrogène. *Ann. Chim.* 71, 254.
GUYTON-MORVEAU nouvelles experiences sur la combustion du diamant etc. *Ann. Chim.* 84, 20 u. 233.
HUMPHRY DAVY Versuche über die Zustände, in denen sich der Kohlenstoff in Diamant, Reifsblei und Kohle befindet. *Schw.* 2, 42; auch *Gilb.* 35, 433.
— — über die Verbrennung des Diamants und der Kohle. *Schw.* 12, 200; auch *Gilb.* 49, 1.
SILLIMAN über Schmelzung des Kohlenstoffs. *Sill. Am. J.* 5, 361; auch *Schw.* 39, 190. — *Sill. Am. J.* 6, 341; auch *Schw.* 39, 87. — *Phill. Ann.* 6, 468.
BLACK in medical and philos. Comm. by a Society in Edinburgh.
BERGMAN de acido aëreo. *Opusc.* 1, 1.
PRIESTLEY Experim. and observ. on different kinds of air. 1, 43.
DESORMES u. CLEMENT über das gasförmige Kohlenoxyd. *Gilb.* 9, 409; auch *Scher. J.* 7, 327; auch *Crell Ann.* 1801, 2, 318, 415 u. 474.
DEIMANN, PÄTS VAN TROOSTWYK, LAUWERENBURGH u. VROLIK über das sogenannte Kohlenstoffoxydgas. *Scher. J.* 9, 261; auch *Crell Ann.* 1802, 2, 26.
— — — — über die drei verschiednen Arten von kohlenhaltigem Wasserstoffgas, die sich aus Alkohol und Aether entwickeln lassen. *Gilb.* 2, 201; auch *Crell Ann.* 1795, 2, 195 u. 310.
BERTHOLLET über die Kohle und die verschiedenen Arten des Kohlenwasserstoffgases. *Scher. J.* 10, 575.
HENRY über die Gasarten, welche bei der Destillation organischer Körper entstehen. *Gilb.* 22, 58.
— über das Verhalten kohlenstoffhaltender Gasarten gegen Elektricität. *Gilb.* 36, 298.
BERTHOLLET neue Untersuchungen über das Kohlenwasserstoffgas und das oxydirte Kohlenwasserstoffgas. *Mem. d'Arcueil* 2, 68 u. 484; auch *Gilb.* 34, 390.
THOMSON über das brennbare Gas, welches sich bei der Destillation des Torfs bildet. *Gilb.* 34, 417.
THEOD. SAUSSURE über das aus Weingeist und Aether erhaltene Gas. *J. Phys.* 64; auch *Gilb.* 29, 283.
— über das aus feuchter Kohle erhaltene Gas. *Gilb.* 37, 117.
— Analyse des ölerzeugenden Gases u. s. w. *Ann. Chim. Phys.* 78, 57; auch *Gilb.* 42, 349.
BERZELIUS über Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. *Gilb.* 37, 466.

Brande über Kohlenwasserstoffgas. *Phil. Trans.* 1820, 11; auch *N. Tr.* 6, 2, 218.
Henry on the aeriform compounds of charcoal and hydrogen etc. *Phil. Trans.* 1821, 136; auch *N. Tr.* 6, 2, 225.
Faraday on some new compounds of carbon and hydrogen etc. *Phil. Trans.* 1825, P. 2; auch *Pogg.* 5, 302.
L. Gmelin über Krokonsäure. *Pogg.* 4, 31.

Synonyme. Carbone, Carbonium.

Geschichte. Schon Paracelsus und van Helmont kannten das sich beim Brennen des Kalks und bei der Gährung entwickelnde kohlensaure Gas, welches später vorzüglich von Hales, Black, Priestley und Bergman untersucht wurde. Lavoisier zeigte seine Zusammensetzung aus Sauerstoff und dem von ihm zuerst als eigenthümlicher Stoff aufgestellten Kohlenstoff, den er im reinen Zustande in dem schon 1694 von den Florentiner Akademisten im Focus des Brennspiegels verflüchtigten Diamant erkannte, wie dieses von Tennant, Mackenzie, Allen u. Pepys, Morveau, Saussure und Davy bestätigt wurde. Das Kohlenwasserstoffgas, wie es in der Sumpfluft vorkömmt, wurde vorzüglich von Volta untersucht, das durch Zersetzung der organischen Substanzen in der Glühhitze erzeugte Kohlenwasserstoffgas vorzüglich von Deimann, Troostwyk, Lauwerenburgh u. Vrolik, welche das ölerzeugende Gas entdeckten, und von Berthollet, Henry, Thomson, Saussure und Dalton. Lassonne (*Crell N. Entdeck.* 2, 144), Priestley (*Crell Ann.* 1800, 2, 356) und Woodhouse (*Gilb.* 9, 90) entdeckten das Kohlenoxydgas. Priestley glaubte in der Thatsache, dafs sich dieses brennbare Gas bei völligem Ausschlufs von Wasser bilde, eine Widerlegung von Lavoisier's Theorie zu finden; dagegen zeigten Cruikshank, Morveau, Clement u. Desormes, Fourcroy u. Thénard (*Gilb.* 9, 99; auch *Scher. J.* 7, 224), Henry, Dalton und Gay-Lussac u. Thénard, dafs dieses Gas keinen Wasserstoff enthalte, sondern nur Kohlenstoff und Sauerstoff.

Vorkommen. Rein im Diamant; Eisen, Erde, Wasserstoff u. s. w. haltend im Graphit und Anthracit; als Kohlensäure; als Kohlenwasserstoffgas; endlich in allen organischen Körpern.

Darstellung. Durch Weifsglühen solcher stickstofffreier organischer Verbindungen, die beim Verbrennen keine Asche geben, z. B. sehr reinen Zuckers, besonders durch Hindurchleiten von Weingeist oder Oeldampf durch eine glühende Porcellanröhre erhält man ziemlich reinen Kohlenstoff, der jedoch noch etwas Wasserstoff enthält. Döbereiner's

Methode (*Schw.* 16, 97), durch Weifsglühen von 2 Eisen mit 1 Braunstein und 1 Kienrufs, und durch Auskochen des so erhaltenen Graphits mit Salpetersalzsäure einen reinen metallglänzenden Kohlenstoff zu bereiten, welchen er als ein Metall, Carbonium, betrachtet (was ist aber dann der Diamant?), liefert nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 4, 69) ein eisenhaltiges Product.

Eigenschaften. Der Diamant krystallisirt in meist farblosen, durchsichtigen, regulären Oktaedern und deren Abänderungen (*fig.* 2, 6, 10 u. a), von 3,5 spec. Gew., von der gröfsten Härte, von eigenthümlichem Glanze, vom stärksten lichtbrechenden Vermögen, nicht die Elektricität leitend. — Der durch Glühen einer organischen Substanz erhaltene Kohlenstoff, so wie der durch Zersetzung der Kohlensäure erhaltene, erscheint undurchsichtig, schwarz, häufig metallischglänzend, weich (jedoch durch heftiges Glühen bis zum Ritzen des Glases erhärtend), und leitet, nach den Metallen, die Elektricität am besten. — Ob diese Verschiedenheiten der Kohle von mangelnder Krystallisation herrühren, oder von schwachen Beimischungen von Wasserstoff, Sauerstoff, Eisen, Kalium u. s. w., ist nicht ausgemacht. — Aller Kohlenstoff gehört zu den am schwierigsten schmelzbaren und verdampfbaren Stoffen, und ist geschmack- und geruchlos.

Diamant, der Flamme eines sehr starken Knallgasgebläses auf einer Unterlage von Kalk oder Reifsblei ausgesetzt, verbrennt schnell; der noch unverbrannte Theil ist an den Ecken abgerundet und rauher geworden, hat viel von seinem Glanz verloren, und zeigt viele Sprünge, den Blätterdurchgängen entsprechend. Ob oberflächliche Schmelzung eingetreten ist, ist nicht ausgemacht. Graphit liefert im Knallgasgebläse, während ein Theil verbrennt, viele geschmolzene, Glas ritzende, die Elektricität nicht leitende Kügelchen, theils schwarz und vom Magnet anziehbar, theils farblos und durchsichtig und nicht magnetisch. Anthracit liefert ähnliche Kügelchen. SILLIMAN. Diamant, auf Bittererde dem Knallgasgebläse ausgesetzt, wird schwarz und zersplittert in Stücke von muschligem Bruche; auf Pfeifenthon erhält er viele Einschnitte und scheint etwas geschmolzen. MURRAY (*Phill. Ann.* 6, 469).

Läfst man die beiden, aus biegsamen Bleiröhren bestehenden, Polardräthe eines Deflagrators in 2 Cylinder von mit Wasser ausgekochter Mahagoniholz-Kohle ausgehen, gegen 1 ½ bis 3 Zoll lang, ½ Zoll dick und vorn zugespitzt, bringt sie anfangs mit einander in Berührung, wo heftiges Glühen erfolgt, und entfernt

dann die Spitzen ein wenig, so fahren sie heftig zu glühen fort, bilden zwischen sich einen lebhaft leuchtenden Flammenbogen und lassen einen weifsen Rauch aufsteigen. Die Kohlenspitze des positiven *) Pols erhält einen Anwuchs, welcher $^1/_8$ Zoll lang wird, dann abbricht und durch einen neuen ersetzt wird; dagegen verliert die negative Kohle schnell ihre Spitze, und erhält statt dieser eine becherförmige Vertiefung. Gegen welchen Theil der negativen Kohle man die Spitze der positiven richtet, da entsteht diese Vertiefung. Berühren sich die 2 Kohlen, so kleben sie zusammen. Ersetzt man die negative Kohle durch ein Metallstück, so erhält die positive Kohle keinen Anwuchs, sondern verkürzt sich allmälig durch Verbrennung. Auch im Stickgas zeigen die 2 Kohlen ein eben so lebhaftes Licht und die Bildung von Anwüchsen. Also wird verdampfte Kohle vom negativen zum positiven Pole hinübergeführt. Auch kann man (durch eine grüne Brille vor den Blenden geschützt) sehen, wie im Flammenbogen kleine Theilchen vom Kupferpol zum Zinkpol hinübergehen. Die erzeugten Anwüchse stellen bald einen Cylinder, bald einen mit einem Stiel versehenen Knopf vor. Sie zeigen unter dem Vergröfserungsglas eine warzige oder traubenförmige, glatte, metallglänzende, grauschwarze Oberfläche, zeigen keinen faserigen Bau, sinken schnell in Vitriolöl zu Boden, verbrennen in der Glühhitze langsam, ohne deutliches Feuer, erzeugen Kohlensäure und lassen gelblichgraue Asche, oft auch nichts zurück, und zeigen sich nicht von Vitriolöl, nur wenig von erhitzter Salpetersäure angreifbar. Hare, Silliman. Dasselbe Resultat erhielt auch Griscom (*Phill. Ann.* 6, 73) und, sogar mit einer gewöhnlichen Voltaischen Säule, West (*Phill. Ann.* 5, 314).

Befindet sich am Kupferpole ein 1 Zoll langer, $^1/_8$ Zoll dicker, zugespitzter Graphit-Cylinder, am Zinkpole Holzkohle, wobei der Graphit zum Theil glühend wird, so bilden sich ununterbrochen am Rande des Glühpunctes, wo sich auch Funkensprühen zeigt, Kügelchen von geschmolzenem Graphit. An der Spitze des Graphitstücks entsteht eine schwarze, glänzende Grube. Die Holzkohle am Zinkpol verlängert sich dagegen durch den Ansatz einer geschmolzenen nicht kuglichen, sondern faserigen Masse. Aufserdem erzeugen sich an ihr Kügelchen, und zwar, wenn beide Spitzen vertical über einander stehen, die Graphitspitze oben, so zeigen sich an dieser keine Kügelchen, und desto mehr an der darunterstehenden Kohlenspitze. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich, wenn die Kohle mit dem Kupfer- und der Graphit mit dem Zinkpole verbunden ist, oder auch, wenn sich an beiden Polen blofs Kohle oder blofs Graphit befindet. Die Kügelchen sind schwarz, braun, gelb, grauweifs und bisweilen ganz farblos, und dabei entweder

*) Hierunter ist der Zinkpol verstanden, der bei dieser nur aus 1 Plattenpaare bestehenden Batterie eigentlich der *negative* ist.

schwach getrübt, oder ganz durchsichtig. Sie ritzen Glas; sie leiten nicht die Elektricität; die gefärbten werden vom Magnet angezogen (wegen Eisengehalts), und sie zeigen sich nur höchst schwierig verbrennlich. Sie sind also eine dem Diamant genäherte geschmolzene Kohle. SILLIMAN. Nach VANUXEM (*Schw.* 43, 253) sollen dagegen diese Kugeln blofs geschmolzene Asche der Kohle und des Graphits seyn, und vorzüglich aus Eisen und Kieselerde bestehen. Dagegen hat sich HARE (*Phil. Mag.* 65, 283) vertheidigt. Doch ist zu bedauern, dafs HARE und SILLIMAN zu ihren Versuchen nicht solche Kohle angewendet haben, welche keine Asche giebt.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff hat eine der gröfsten Affinitäten zum Sauerstoff, vorzüglich in der Weifsglühhitze; er ist mit ihm in 2 Verhältnissen verbindbar.

A. Kohlenoxyd.

Kohlenoxydgas, gasförmiges Kohlenoxyd, kohligsaures Gas, Gas oxide de carbone; fälschlich: oxydirtes Kohlenwasserstoffgas, Gas hydrogène oxicarburé.

Bildung. 1. Wenn Körper, welche den Sauerstoff mit einer gewissen Kraft halten, mit Kohle oder Reifsblei erhitzt werden; z. B. alle Metalloxyde, die nicht unter der Rothglühhitze reducirt werden; auch zersetzt sich das Wasser, wenn seine Dämpfe durch eine glühende, mit Kohle gefüllte, Porcellanröhre geleitet werden, in ein Gemenge von Kohlenoxyd- und von Wasserstoff-Gas. — 2. Wenn die freie, oder an ein Alkali gebundene Kohlensäure in der Glühhitze mit Kohle oder mit Eisen zusammenkommt, wo sie an diese Materien ihr zweites M.G. Sauerstoff, sofern dieses loser gebunden ist, abtritt.

Darstellung. In einem, mit einer Glasröhre versehenen Flintenlauf wird geglüht: Eisen-, Zink-, Blei- oder Kupferoxyd mit geglühter Kohle oder Reifsblei; — oder kohlensaures Kali, Natron, kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk mit geglühter Kohle, oder Reifsblei, oder Eisenfeile; — oder man leitet kohlensaures Gas mehrmals über, in einem Flintenlaufe

glühende, zuvor ausgeglühte Kohle, oder über Eisenfeile. Ist das Gas mit Kohlensäure verunreinigt, so nimmt man diese durch Schütteln mit Kalkmilch hinweg.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft *S.* 136 u. 139. — Brennbar; unterhält nicht das Verbrennen brennbarer Körper; geschmacklos, von schwachem eigenthümlichen Geruch; kleine Thiere sterben *darin* augenblicklich; eingeathmet, erregt es sogleich Schwindel und Anwandlung von Ohnmacht, Clement u. Desormes, selbst mit $1/4$ Luft gemengt, Davy.

	M.G.							Maafs.	Spec.Gew.
Kohlenst.	1	—	6	—	42,9	Kohlenstoffdampf? *)		1,0	0,4160
Sauerst.	1	—	8	—	57,1	Sauerstoffgas		0,5	0,5546
Kohlenoxyd	1	—	14	—	100,0	Kohlenoxydgas		1,0	0,9706

Zersetzungen. Erhitztes Kalium oder Natrium zersetzen das Gas, ersteres mit Entzündung, zu Kalium- oder Natriumoxyd und Kohle. Gay-Lussac u. Thénard (*Rech.* 1, 266). Vielleicht bewirken diese beiden Metalle unter gewissen Umständen noch eine andere Art von Zersetzung. s. krokonsaures Kali. — Hindurchschlagen elektrischer Funken und Hindurchleiten durch eine glühende Röhre bewirkt keine Zersetzung des Kohlenoxyds.

Verbindungen. Das Wasser absorbirt nach Davy $1/50$, nach Dalton $1/27$, nach Saussure $1/16$ Maafs Kohlenoxydgas.

Ferner zeigt sich das Kohlenoxydgas auch mit Chlor verbindbar.

B. Kohlensäure.

Luftsäure (Bergman), Kreidesäure, Acide carbonique, Acide mephitique (G.Morveau), Acidum carbonicum; und in gasförmigem Zustande: kohlensaures Gas, fixe Luft (Black), *mephitische* Luft, Gas acide carbonique, Gas carbonicum, Gas sylvestre, Spiritus sylvestris.

*) Das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfs ist nicht bekannt; nimmt man an, wie dieses am wahrscheinlichsten ist, in 1 Maafs Kohlenoxydgas sey 1 Maafs Kohlenstoffdampf mit $1/2$ Maafs Sauerstoffgas vereinigt, so erhält man durch Abziehen des halben spec. Gewichts des Sauerstoffgases vom ganzen des Kohlenoxydgases das des Kohlenstoffdampfes.

Vorkommen. Findet sich in der Luft zu ungefähr 0,0005; in gröfserer Menge in Kellern, Gruben (*böser Schwaden*), in allen Wässern, am meisten im Sauer- und Stahlwasser; in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd; endlich in einigen organischen Flüssigkeiten.

Bildung. 1. Beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Körper in Luft oder Sauerstoffgas. — a. Der Diamant erfordert zum Verbrennen in Sauerstoffgas eine beträchtliche Erhitzung, nach Mackenzie von 13 bis 15° Wedgw.; er verbrennt alsdann mit glänzendem rothen Lichte, und heftiger, bis zum Schmelzen von Platin gehender, Feuerentwicklung, und verzehrt sich fast gänzlich, auch wenn die Erhitzung von aufsen nicht mehr statt findet; die unverbrannten Reste erscheinen undurchsichtig, weifs. (Nur Guyton-Morveau wollte früherhin eine Schwärzung wahrgenommen haben). — b. Das Reifsblei erfordert ebenfalls eine sehr hohe Temperatur, verbrennt sehr langsam, und hört bei aufgehobener Erhitzung von aussen in der Luft zu brennen auf. — c. Bei organischen Substanzen, besonders der Kohle, ist nur dunkle Glühhitze zur Einleitung des Verbrennungsprocesses erforderlich, der sich nachher meistens selbst fortsetzt. Das Verbrennen der Kohle im Sauerstoffgas ist äufserst glänzend und von lebhaftem Funkensprühen begleitet. — Bei mehreren chemischen Processen in den organischen Körpern verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher, oder wenig erhöhter Temperatur zu Kohlensäure, wie bei der Gährung, Fäulung und beim Athmen. — Beim Verbrennen des Diamants bleibt der Umfang des Gases unverändert; das verzehrte Sauerstoffgas ist durch ein gleiches Maafs kohlensauren Gases ersetzt; Graphit und Kohle vermindern etwas den Umfang im Verhältnifs der Menge von Eisen und Wasserstoff, die sie enthalten; erzeugen aber nach Abzug dieser Materien nicht weniger Kohlensäure, als der Diamant.

2. Beim Zusammenbringen kohlenstoffhaltiger Körper mit verschiedenen losern Verbindungen des Sauerstoffs bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur. So bildet sich Koh-

lensäure beim Kochen der Kohle mit Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., beim Glühen von Kohle, Diamant oder Reifsblei mit salpetersauren, chlorsauren und iodsauren Salzen, mit Quecksilberoxyd, Braunstein und mehreren andern Metalloxyden.

3. Beim Verbrennen des Kohlenoxyds. Dieser Körper verbrennt in Berührung mit Sauerstoffgas unter ähnlichen Bedingungen, wie das Wasserstoffgas. Die langsame Verbrennung wird durch schwammiges Platin schon bei der gewöhnlichen Temperatur eingeleitet, durch Platinblech und Goldblech erst über 300°. Dulong u. Thénard. An erhitztem Platindrath fährt ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Luft zu brennen fort, und ein dunkelrothglühender Eisendrath oder eine rothglühende Kohle bewirkt die rasche Verbrennung dieses Gemenges. Davy. Die Verbindung erfolgt in dem Verhältnifs von 2 Maafs Kohlenoxydgas auf 1 M. Sauerstoffgas, und es erzeugen sich 2 Maafs kohlensaures Gas. Das Kohlenoxydgas mufs wenigstens $^1/_5$, das Sauerstoffgas wenigstens $^1/_{15}$ des Ganzen betragen, wenn die Entzündung noch erfolgen soll. Sind beide Gasarten gemengt, so geschieht die Entzündung mit schwacher Detonation; beim allmäligen Verbrennen zeigt das Gas eine blasse blaue leckende, wenn es jedoch schon zuvor glühte, eine gelbe Flamme.

Darstellung. 1. Im tropfbaren Zustande: S. 144. — 2. Im luftförmigen: Kreide wird in einer Gasentwicklungsflasche mit kalter verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen; diese Säuren verbinden sich mit dem Kalk und setzen die Kohlensäure in Freiheit. Das Gas wird über Wasser oder Quecksilber aufgefangen.

Eigenschaften. Erscheint bei 0° unter einem Drucke von 36 Atmosphären als eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit, in bedeutender Kälte nicht erstarrend, das Licht viel schwächer, als Wasser brechend. Davy u. Faraday. Bei geringerem äufseren Drucke gasförmig. Spannung, specifisches Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases S. 124, 136 u. 139. Das kohlensaure Gas ist farblos, nicht brennbar, un-

terhält nicht das Verbrennen andrer Körper. Röthet schwach Lackmustinctur; die Röthung verschwindet an der Luft. Von schwachem stechenden Geruch; wirkt höchst tödtlich, wenn man es in reiner Gestalt einathmet.

	M.G.			Lavoisier	Clem. u. Desorm.	Th. Saussure	Tennant	Allen u.Pep.
Kohlenst.	1	6	27,27	24 bis 28	27 bis 29	27,04 bis 27,38	28	28,6
Sauerst.	2	16	72,73	76 — 72	73 — 71	72,96 — 72,62	72	71,4
Kohlens.	1	22	100,00	100—100	100—100	100,00—100,00	100	100,0

	Maafs	spec.G.	oder:	Maafs	spec.G.
Kohlenstoffdampf?	1	0,4160	Kohlenoxydgas	1,0	0,9706
Sauerstoffgas	1	1,1092	Sauerstoffgas	0,5	0,5546
Kohlensaures Gas	1	1,5252	Kohlensaures Gas	1,0	1,5252

Zersetzungen. 1. Durch fortgesetztes Elektrisiren in Kohlenoxydgas und freies Sauerstoffgas. Henry und Dalton. Es kann immer nur ein Theil des Gases auf diese Weise zersetzt werden, weil der elektrische Funken auch wieder die Entzündung des Kohlenoxyds veranlafst.

2. In Kohlenoxydgas und gebundenen Sauerstoff durch Elektrisiren mit Wasserstoffgas, mit Quecksilber und andern Metallen, durch Glühen mit Wasserstoffgas, Kohle, Eisen und Zink, welche zum zweiten M.G. der Kohlensäure grössere Affinität haben, als das Kohlenoxyd.

3. Sämmtlichen Sauerstoff entziehen, unter Abscheidung der Kohle, erhitztes Kalium oder Natrium, wobei ersteres erglüht, und beide zum Theil zu kohlensauren Oxyden werden, Davy und Gay-Lussac u. Thénard; ferner Phosphor, Tennant (*Crell Ann.* 1793, 1, 158), oder Boron, Gay-Lussac u. Thénard, wenn diese 2 Materien in der Glühhitze mit der an ein feuerfestes Alkali gebundenen Kohlensäure zusammentreffen. (vgl. *S.* 54).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige, liquide Kohlensäure.* 1 Maafs Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Maafs kohlensaures Gas in sich, und erlangt dadurch ein spec. Gewicht von 1,0018; bei verstärktem Drucke und niederer Temperatur nimmt es 2 bis 3mal so viel auf. *Sauerwasser.* — Die wässrige Kohlensäure schmeckt stechend und

schwach säuerlich. Durch Erhitzen, Luftpumpe, Aussetzen an die Luft und durch Gefrieren entweicht die Kohlensäure. vgl. *S.* 231.

b. Die Kohlensäure vereinigt sich mit den meisten salzfähigen Basen, mit denen sie die *kohlensauren Salze, Carbonates,* bildet. Die Affinität der Kohlensäure zu den Basen ist eine der geringsten; wegen ihrer schwachsauren Natur hebt sie bei gleichen Mischungsgewichten nicht die Alkalinität des Ammoniaks, Kali's und Natrons auf (*S.* 194). Wegen ihrer geringen Affinität vermag auch eine höhere Temperatur die Kohlensäure von sämmtlichen salzfähigen Basen in Gasform abzuscheiden, mit Ausnahme des Ammoniaks, Kali's, Natrons, Lithons und Baryts; aus demselben Grunde zersetzen die meisten übrigen Säuren die kohlensauren Salze, indem sie die Kohlensäure als Gas, unter Aufbrausen, mit dem ihr eigenen Geruche entwickeln. — Alle basisch- und einfach-kohlensaure Salze sind in Wasser unauflöslich, ausgenommen das kohlensaure Ammoniak, Kali, Natron und Lithon; dagegen lösen sich alle saure kohlensaure Salze im Wasser auf, bestehen zum Theil nur durch seine Vermittlung. Die auflöslichen kohlensauren Salze, so wie die freie Kohlensäure, geben sich daher durch den weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag zu erkennen, den sie mit Kalk-, Strontian- und Baryt-Wasser hervorbringen.

c. Das kohlensaure Gas wird von Weingeist und andern organischen Flüssigkeiten verschluckt.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

A. Oelerzeugendes Gas.

Oelbildendes, ölmachendes Gas, Oelgas, Gas *oléfiant, Gas hydrogène deuto-carboné.*

Bildung. Bei der trockenen Destillation mehrerer organischer Körper, z. B. der Fette, Harze, Steinkohlen; bei Erhitzung des Aethers oder Weingeistes mit Vitriolöl.

Darstellung. 1 Weingeist wird mit 3 bis 4 Vitriolöl in einer Gasentbindungsflasche erhitzt; das zugleich gebildete

schwefligsaure Gas wird durch wässeriges Kali hinweggenommen.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft *S.* 136 u. 139. — Brennbar, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend; von starkem, unangenehmen, einnehmenden Geruch; wirkt, rein eingeathmet, äufserst tödtlich.

	M.G.		Thomson	nach Berzel. Berechnung	Saussure		Maafs	spec. Gew.
Kohlenst.	1	6	85,7	85,5	85	Kohlenstoffdampf?	2	0,8320
Wasserst.	1	1	14,3	14,5	15	Wasserstoffgas	2	0,1386
Oelbild. Gas	1	7	100,0	100,0	100	Oelgas	1	0,9706

Zersetzungen. 1. In Kohle und Wasserstoffgas, welches das doppelte Volumen vom angewendeten Gase einnimmt, beim fortgesetzten Hindurchschlagen von elektrischen Funken, Dalton und Henry; oder beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre. — 2. In Berührung mit Sauerstoffgas entzündet sich das Gas unter ähnlichen Bedingungen, wie das Wasserstoffgas. Schwammiges Platin entzündet das mit Sauerstoffgas gemengte ölbildende Gas nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aufser, wenn Wasserstoffgas beigemengt ist, Döbereiner; es zersetzt es jedoch bei 300° in Kohlensäure und Wasser. Dulong u. Thénard. Dasselbe wird durch eine glühende Kohle oder durch ein rothglühendes Eisen entzündet. Davy. An der Luft verbrennt es mit einer dicken hellen weifsen Flamme; mit Sauerstoffgas gemengt, mit der heftigsten Detonation, welche selbst starke Gefäfse zersprengt. Bei der vollkommnen Verbrennung verzehrt 1 Maafs ölbildendes Gas 3 M. Sauerstoffgas, von welchem 2 M. mit 2 M. Kohlenstoffdampf zu 2 M. kohlensaurem Gas und 1 M. mit 2 M. Wasserstoffgas zu Wasser zusammentreten. Saussure. Entzündet man durch den elektrischen Funken ein Gemenge aus 1 Maafs ölbildendem Gas und 1 M. Sauerstoffgas, so reicht der Sauerstoff nur hin, um die 2 M. Kohlenstoffdampf in Kohlenoxyd zu verwandeln, und man erhält unter schwacher Explosion ein Gemenge von beinahe 4 M., welches halb aus Wasserstoffgas und halb aus Kohlenoxydgas besteht, wobei jedoch etwas Kohlensäure und

etwas Wasser gebildet ist. Dalton. — 3. Auch das mit Salpetergas gemengte ölbildende Gas ist durch den elektrischen Funken entzündlich. Henry. — 4. Schwefel, in Oelgas verdampft, schlägt die Kohle aus dem Gase nieder, und bildet Schwefelwasserstoffgas von ungefähr doppeltem Umfange. Deimann, Davy. — 5. Ein so eben bereitetes Gemenge aus 1 Maafs ölerzeugendem, und 2 M. Chlorgas, durch einen flammenden Körper entzündet, brennt mit heller Flamme, unter Bildung von Salzsäure und Absetzung von Kohle, indem sich die 2 M. Chlorgas mit den 2 M. Wasserstoffgas vereinigen und den Kohlenstoff in Freiheit setzen.

Verbindungen. a. Das Wasser verschluckt $1/8$ bis $1/6$ M. ölbildendes Gas (*S.* 229).

b. Ferner verbindet sich das ölbildende Gas mit Chlor; auch wird es vom Vitriolöl absorbirt, vielleicht unter Zersetzung.

B. Kohlenwasserstoffgas.

Gekohltes Wasserstoffgas, schwere brennbare, schwere inflammable Luft, Gas hydrogène carburé, Gas hydrogène proto-carboné, Gas hydrogenium carbonatum.

Findet sich in Sümpfen als Sumpfluft, in Kohlenbergwerken als feuriger Schwaden.

Bildung. 1. Beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. — 2. Bei dem Faulen und bei der trockenen Destillation organischer Stoffe und beim Hindurchleiten der flüchtigen durch eine glühende Röhre.

Darstellung. 1. Man löst Gufseisen in erhitzter verdünnter Salzsäure auf. — Das so erhaltene Gas ist mit Wasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas, und mit dem Dampfe einer flüchtigen riechenden öligen Materie gemengt. — 2. Man sammelt die Sumpfluft in mit Trichtern versehenen Flaschen durch Aufrühren des Schlammes, und befreit sie durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure. — Dieses Gas ist ganz frei von Wasserstoff- und Kohlenoxydgas, und hält blofs $1/15$ Stickgas beigemengt. Henry. — 3. Man destillirt Torf, Steinkohle, Holz u. s. w., oder leitet Weingeist, Aether, flüchtige Oele, Fette u. s. w. durch eine glühende

Porcellanröhre. Das hierbei erzeugte Gas befreit man von Kohlensäure und Hydrothionsäure durch Zusammenbringen mit Kalkmilch, vom ölbildenden Gas durch Mengen mit Chlorgas im Dunkeln, worauf das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Kalkmilch zu entziehen ist. — Diesem Gase kann Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas beigemengt seyn, welches letztere sich allerdings durch erhitztes Kalium in zersetzter Gestalt entziehen liefse.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. und lichtbrechende Kraft *S.* 136 u. 139. Unterhält nicht das Verbrennen anderer Körper; brennbar; geschmacklos, von schwachem, unangenehmen Geruche; tödtet kleine Thiere augenblicklich.

	M.G.			Thomsons Analyse von Berz. berechnet		Maafs	sp. G.
Kohlenstoff	1	6	75	74,896	Kohlenstoffdampf	1	0,4160
Wasserstoff	2	2	25	25,104	Wasserstoffgas	2	0,1386
Kohlenwasserst.	1	8	100	100,000	Kohlenwasserstoffg.	1	0,5546

Zersetzungen. 1. Läfst man elektrische Schläge durch das Gas gehen, oder bringt man die polaren Platindräthe einer Voltaischen Säule darin zum Glühen, oder leitet man es wiederholt durch eine glühende Röhre, so wird es zu reinem Wasserstoffgas von doppeltem Umfange, unter Absetzung der Kohle. Dalton, Davy. — 2. In Berührung mit Sauerstoffgas entzündet es sich unter ähnlichen Umständen, wie Wasserstoffgas; jedoch läfst es sich nicht, wie dieses, durch ein rothglühendes, sondern nur durch ein weifsglühendes, funkensprühendes Eisen zur raschen Verbrennung bringen, Davy, und es ist in der Kälte durch schwammiges Platin nicht entzündbar, Döbereiner. 1 Maafs dieses Gases verzehrt unter Verpuffung 2 Maafs Sauerstoffgas, und bildet mit dem einen Maafs desselben Wasser, mit dem andern 1 M. kohlensaures Gas; Thomson, Dalton, Davy, Henry. Läfst man es nur mit 1 M. Sauerstoffgas verpuffen, so wandeln sich diese 2 Maafs Gemenge, ohne Veränderung des Umfangs, in ein Gemenge von 1 M. Kohlenoxydgas und 1 M. Wasserstoffgas um, weil 1/2 M. Sauerstoffgas mit dem 1 M. Kohlenstoffdampf 1 M. Koh-

lenoxydgas, und $^1/_2$ M. Sauerstoffgas mit 1 M. Wasserstoffgas Wasser erzeugt, und das andere 1 M. Wasserstoffgas übrig bleibt. An der Luft verbrennt das Gas mit glänzender gelblicher Flamme. Es ist schon durch einen schwachen elektrischen Funken entzündlich, und verpufft am stärksten, wenn es mit dem 7 bis 8fachen Maafse Luft gemengt ist, doch auch hier schwächer, als ein Gemenge von 1 M. Wasserstoffgas und 2 M. Luft; ein Gemenge von 1 M. Kohlenwasserstoffgas und 15 Maafs Luft ist nicht mehr entzündlich, vergrössert aber noch die Flamme der hineingehaltenen Kerze; ein Gemenge von 1 M. des brennbaren Gases und 2 M. Luft verbrennt ohne Geräusch. Alle Gemenge, die sich von dem Verhältnifs von 1 : 7 entfernen, bedürfen, wenn sie noch entzündlich sind, zu ihrer Entzündung eines stärkern elektrischen Funkens. Davy. — 3. Ein Gemenge von 1 Maafs Kohlenwasserstoffgas und 2 M. Chlorgas entzündet sich durch den elektrischen Funken unter Absatz von Kohle und Bildung von 4 M. salzsaurem Gas. Ein solches Gemenge zersetzt sich im trocknen Zustande weder im Dunkeln, noch im Lichte, Davy, Henry (nach Gay-Lussac u. Thénard soll sich im Lichte in einigen Tagen ebenfalls der Kohlenstoff ausscheiden); ist aber Wasser zugegen, so erfolgt im Lichte, nicht im Dunkeln, eine langsame Zersetzung in Salzsäure und in Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Kommen auf 1 M. Kohlenwasserstoffgas wenigstens 4 M. Chlorgas, so nehmen diese 2 Maafse Wasserstoffgas aus dem 1 M. Kohlenwasserstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas aus dem Wasser auf, um Salzsäure zu bilden, während das aus dem Wasser freiwerdende 1 M. Sauerstoffgas mit 1 M. Kohlenstoffdampf des Kohlenwasserstoffgases 1 M. kohlensaures Gas erzeugt. Bei 3 M. Chlor erzeugt sich Salzsäure und 1 M. Kohlenoxydgas, weil hier nur 1 M. Chlor auf das Wasser zersetzend wirkt, und daraus nur $^1/_2$ M. Sauerstoffgas entwickelt, welches 1 M. Kohlenoxydgas erzeugt. Bei noch weniger Chlor bleibt ein Theil des Kohlenwasserstoffgases unzersetzt. Henry.

Verbindungen. Das Wasser absorbirt nach Dalton $^1/_{27}$ Maafs Kohlenwasserstoffgas. — Auch einige organische Flüssigkeiten verschlucken es in geringer Menge.

Anmerkung 1. Das Gas, welches sich bildet beim Glühen von trockner oder feuchter Kohle, bei der trocknen Destillation organischer Stoffe und beim Hindurchtreiben flüchtiger organischer Stoffe durch glühende Röhren, mufs nach den hier, mit Cruikshank, Henry, Dalton, Davy u. A. aufgestellten Sätzen angesehen wer-

den als ein Gemeng von Kohlenoxyd-, ölerzeugendem, Kohlenwasserstoff- und Wasserstoffgas in sehr verschiedenen Verhältnissen, und es gelingt sogar, diese Gasarten ziemlich vollkommen einzeln abzuscheiden (Dalton *Syst.* 2, 260; Davy *Elemente* 1, 283; Henry, *Thoms. Ann.* 15, 37); auch haben Sylvester (*Phill. Ann.* 2, 215; auch *Schw.* 33, 234) und vorzüglich Bischof (*Schw.* 37, 133) gezeigt, wie sich aus der Menge von Sauerstoffgas, die ein solches Gasgemenge beim Verpuffen verzehrt, und aus der Menge der hierdurch erzeugten Kohlensäure das Verhältniſs von Wasserstoff-, Kohlenwasserstoff-, ölerzeugendem und Kohlenoxyd-Gas algebraisch berechnen läſst. — Berthollet (*Gilb.* 34, 390), Th. Saussure, Murray, Thomson (*Gilb.* 34, 417) u. A. dagegen sehen das aus jenen Stoffen erhaltene Gas als eine unmittelbare chemische Verbindung zwischen Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff in äuſserst abweichenden Verhältnissen, als ein *oxydirtes Kohlenwasserstoffgas, Gas hydrogène oxicarburé,* an. Berthollet und Murray betrachten auch das ölerzeugende und das Kohlenwasserstoffgas als ein solches, und Ersterer auch das Kohlenoxydgas. Die Natur dieser 3 Gasarten ist aber jetzt zu klar dargethan; sie enthalten nur 2 Bestandtheile. Die Berthollet'sche Ansicht über das Wesen der durch Zersetzung der organischen Körper erhaltenen Gasarten ist weder so einfach, wie die hier angenommene, noch entspricht sie der Lehre von den proportionirten Verbindungen, da nach ihr Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff fast in allen möglichen Verhältnissen zu Gasarten verbindbar wären.

Anmerkung 2. Die von Faraday entdeckten, sich bei der Compression des durch trockne Destillation von Oel erhaltenen Gases abscheidenden merkwürdigen Substanzen, welche nach ihm bloſs aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen, und sich durch einen gröſsern Kohlenstoffgehalt vom ölbildenden Gas unterscheiden, zeigen sich den organischen Verbindungen, besonders den flüchtigen Oelen und Campherarten so ähnlich, daſs ihre Betrachtung bis zu diesen aufgespart bleibt.

C. Krokonsäure.

Bildung. Bei der Darstellung des Kaliums durch Glühen von kohlensaurem Kali mit Kohle geht eine graue Masse über. Die Auflösung derselben in Wasser ist gelb, und liefert bei freiwilligem Verdampfen Krystalle von krokonsaurem Kali (s. krokonsaures Kali).

Darstellung. Man digerirt feingepulvertes krokonsaures Kali mehrere Stunden unter öfterm Schütteln mit absolutem Weingeist, dem weniger Vitriolöl zugefügt ist, als das kro-

konsaure Kali zu seiner Zersetzung bedarf. Trübt die gelbe weingeistige Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit Wasser, nicht mehr salzsauren Baryt, so wird sie vom schwefelsauren und unzersetzt gebliebenen krokonsauren Kali abfiltrirt und abgedampft.

Eigenschaften. Bleibt, nach dem raschen Abdampfen bei 100°, als ein citronengelber undurchsichtiger Ueberzug, nach dem freiwilligen, in durchsichtigen pomeranzengelben Körnern und Nadeln, welche sich bei 100° nicht verändern. Röthet stark Lackmus. Geruchlos, von stark saurem und zugleich herbem Geschmacke.

Zufolge der Analyse des krokonsauren Kali's enthält diese Säure 5 M.G. Kohlenstoff, 4 M.G. Sauerstoff und eine sehr kleine (lange nicht 1 M.G. betragende) Menge Wasserstoff.

Zersetzung. Giebt bei stärkerm Erhitzen eine leicht und vollständig zu verbrennende Kohle.

Verbindungen. a. Die Krokonsäure ist leicht mit citronengelber Farbe in Wasser löslich. Die Auflösung entfärbt sich mit der Zeit.

b. Sie bildet mit salzfähigen Basen die *krokonsauren Salze*, von meist citronen- und pomeranzengelber Farbe, welche sämmtlich, noch unter der Glühhitze, zum Theil unter einer Feuerentwickelung, unter Entbindung von kohlensaurem Gas und Erzeugung von Kohle zerstört werden. Viele von diesen Salzen sind nicht in Wasser löslich.

c. Sie ist in Weingeist löslich.

Fernere Verbindungen des Kohlenstoffs. — A. Mit Phosphor? — B. Mit Schwefel. — C. Mit Iod und Wasserstoff. — D. Mit Chlor. — E. Mit Stickstoff. — F. Mit einigen Metallen, besonders Eisen, zu *Kohlenstoffmetallen*. Diese bilden sich beim Glühen von Metallen und Metalloxyden in Berührung mit Kohle; sie sind metallglänzend; liefern bei der Verbrennung Metalloxyd und Kohlensäure; entwickeln bisweilen, bei der Auflösung in wässrigen Säuren, Kohlenwasserstoffgas.

Viertes Kapitel.

Boron.

HOMBERG über Boraxsäure. *Crell chem. Archiv* 2, 265.
GEOFFROY über Boraxsäure. *Crell n. chem. Archiv* 3, 217.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD Zerlegung der Boraxsäure. *Recherch.* 1, 276; auch *Gilb.* 30, 363.
H. DAVY Versuche über die Zersetzung und Wiederzusammensetzung der Boraxsäure. *Schw.* 2, 48; *Gilb.* 35, 440.
BERZELIUS über die Boraxsäure. *Schw.* 23, 160.
— über Boron und Boraxsäure. *Pogg.* 2, 113.
SOUBEIRAN sur les borates. *J. Pharm.* 11, 29 u. 558.
L. GMELIN über Boron und Boraxsäure. *Schw.* 15, 245.

Synonyme. Boracium, Bora, Bor, Bore.

Geschichte. HOMBERG entdeckte 1702 im Borax die Boraxsäure; 1808 entdeckten GAY-LUSSAC u. THÉNARD, und gleich darauf DAVY ihre brennbare Basis, auf welche DAVY nach einigen galvanischen Versuchen schon 1807 geschlossen hatte.

Vorkommen. Nebst dem Iod und Selen unter allen nicht metallischen Elementen das in der geringsten Menge vorkommende; findet sich immer nur als Boraxsäure.

Darstellung. 1. Pulverisirte verglaste Boraxsäure, mit gleichviel zerschnittenem Kalium gemengt, wird in einer, mit einer pneumatischen Röhre verbundenen Röhre von Eisen, Kupfer, Platin oder Glas einige Minuten lang rothgeglüht. Die Masse wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen, und bei gelinder Wärme getrocknet. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Hierbei erfolgt, da die Boraxsäure meistens nicht ganz wasserfrei ist, Verpuffen und Umherspritzen. Im Verhältnifs, als das Kalisalz durchs Wasser entzogen wird, mengt sich das Boron in so fein vertheiltem Zustande dem Wasser bei, dafs es mit ihm durchs Filter geht, und, nach Entfernung des meisten Salzes, löst es sich sogar ein wenig in Wasser mit gelber Farbe auf. Zusatz von Säuren oder Salzen zum Wasser hindert die feine Vertheilung und Auflösung des Borons. Man süfst es daher mit Wasser aus, das Salmiak gelöst enthält, und nimmt diesen zuletzt durch Weingeist hinweg. Das so erhaltene Boron ist ziemlich frei von Silicium. BERZELIUS.

2. Man reinigt Fluorborongas zuerst durch krystallisirte Boraxsäure von Fluorsiliciumgas, dann durch Bleihyperoxyd

von schwefliger Säure, und bringt es dann mit erhitztem Kalium in Berührung, welches, wenn die zuerst gebildete schwarze Rinde gesprungen ist, mit röthlicher Flamme zu einem Gemenge von Boron und Fluorkalium verbrennt. Letzteres wird durch Auswaschen mit Wasser, welches schwierig statt findet, entfernt. — Das so erhaltene Boron hält 0,4 Silicium, welches beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt; aufserdem hat die Auflösung eine gelbe Farbe von, dem Kalium beigemengt gewesener Kohle herrührend. Berzelius.

3. Man bringt Fluor-Boron-Kalium, durch fast zum Glühen gehendes Erhitzen getrocknet, dann gepulvert, mit gleichviel Kalium in ein eisernes oder gläsernes (wobei sich jedoch aus dem Glase etwas Silicium reduciren kann) unten verschlossenes Rohr; erwärmt dieses zuerst bis zum Schmelzen des Kaliums, und arbeitet die Masse zur gleichförmigen Mengung mit einem Stahldrathe durch einander; dann erhitzt man bis zum Glühen, wobei ohne Verpuffung das Fluor vom Boron an das Kalium übertritt. Man befreit die Masse durch wiederholtes Auskochen mit Salmiak-haltendem Wasser vom Fluorkalium und vom unzersetzten, sehr schwer löslichen, Fluor-Boron-Kalium (je gröfser der Ueberschufs von Kalium, desto weniger bleibt hiervon übrig; bei Zersetzung des Fluor-Boron-Natriums durch Natrium würde die Gegenwart eines so schwer löslichen Salzes wegfallen); glüht hierauf das Boron in Wasserstoffgas, wobei es Wasser und Flufsboraxsäure entwickelt und seine Fähigkeit verliert, sich in Wasser zu zertheilen und zu lösen; wäscht es wiederholt mit Wasser aus, und trocknet es im luftleeren Raume. — Dieses Boron ist ziemlich rein, giebt jedoch beim Verbrennen in Sauerstoffgas kleine Mengen von Wasser und von Kohlensäure. Berzelius.

Döbereiner's Methode (*Schw.* 16, 116), durch 2stündiges Weifsglühen von 109,5 geglühtem Borax mit 11,4 Kienrufs in einem Flintenlauf, wobei sich viel Kohlenoxydgas entwickle, und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser und zuletzt mit Salzsäure kohlenhaltiges Boron darzustellen, ist weder Pleischl, noch mir gelungen.

Eigenschaften. Dunkelgrünlichbraun, undurchsichtig, zer-

reiblich, Glas nicht ritzend. Bei abgehaltenem Luftzutritt der Weifsglühhitze ausgesetzt, sinkt es nachher schnell in Vitriolöl zu Boden. Es läfst sich in der heftigsten Weifsglühhitze weder schmelzen noch verdampfen; leitet nicht die Elektricität. Geruch- und geschmacklos.

Verbindungen des Borons.

Boron und Wasser.

Wässriges Boron. — Das frisch bereitete, nicht geglühte Boron löst sich in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe. Säuren und Salze scheiden das Boron aus der Lösung ab. Wird sie in einer Glasschale abgedampft, so bleibt ein am Rande grünlichgelber Ueberzug, welcher sich leicht ablöst, und nur noch zum Theil in frischem Wasser löslich zeigt. Berzelius.

Boron und Sauerstoff.

Boraxsäure.

Boronsäure, Borsäure, Sedativsalz, narkotisches Vitriolsalz, Acide boracique, Acide borique, Acidum boracis, Sal sedativum Hombergii, Sal narcoticum vitrioli. — Findet sich frei als Sassolin, mit Salzbasen verbunden, im Tinkal, im Boracit, im Datolith und Botryolith, im Schörl und Apyrit und im Axinit.

Bildung. Das Boron hat unter den nicht metallischen einfachen Stoffen nebst dem Kohlenstoff die gröfste Affinität gegen den Sauerstoff. Es oxydirt sich in der Luft und in Sauerstoffgas nicht bei der gewöhnlichen Temperatur, sondern erst bei ungefähr 300°. In der Luft verbrennt es alsdann mit röthlichem, im Sauerstoffgas mit glänzendem Lichte, immer unter lebhaftem Funkensprühen (nach Berzelius zeigt sich auch eine grüne Flamme). Es sublimirt sich Boraxsäure und als Rückstand bleibt ein schwarzer, mit verglaster Boraxsäure überzogener Körper *), der durch wiederholtes Ab-

*) Dieser Körper unterscheidet sich durch schwarze Farbe und durch die höhere Temperatur, welcher er zum Verbrennen bedarf, vom gewöhnlichen Boron. Gay-Lussac u. Thénard lassen es unentschieden, ob er Sauerstoff hält oder nicht; nach Davy ist er ein Suboxyd des Borons, welches 0,25 Sauerstoff halte; nach Berzelius ist es Boron, durch die höhere Temperatur nur mechanisch verändert.

waschen und Entzünden ebenfalls in Boraxsäure verwandelt wird. Gay-Lussac u. Thénard.

Das Boron zersetzt in der Siedhitze nicht das Wasser; es zersetzt in der Hitze leicht das Vitriolöl, und schon in der Kälte die nur etwas concentrirte Salpetersäure, wobei es sich immer in Boraxsäure verwandelt. In der Glühhitze zersetzt es, zum Theil unter Feuerentwicklung, und, bei Salpeter, unter lebhafter Verpuffung, die an Alkalien gebundene Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure, so daſs sich, unter Abscheidung von Kohle, Schwefel oder Stickgas, ein boraxsaures Alkali erzeugt; auch zersetzt es in der Glühhitze viele schwere Metalloxyde, und, wenn diese im Ueberschuſs vorhanden sind, so verbindet sich ihr unzersetzter Theil mit der gebildeten Boraxsäure zu einem boraxsauren Salze. Gay-Lussac u. Thénard. Kalihydrat, mit Boron erhitzt, verwandelt sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in boraxsaures Kali. Berzelius.

Darstellung. Die Auflösung von 1 Borax in 4 kochendem Wasser wird nach dem Filtriren mit $1/3$ Vitriolöl versetzt; beim Erkalten schieſst Boraxsäure an; durch ferneres Abdampfen und Erkälten der Flüssigkeit erhält man noch mehr; auch kann man die Flüssigkeit zur Trockne abdampfen und die Boraxsäure mit Weingeist ausziehen. Meissner (*N. Tr.* 1, 2, 460). — Die krystallisirte Säure wird durch nochmaliges Auflösen in heiſsem Wasser und Krystallisiren vom anhängenden schwefelsauren Natron gereinigt, dann in einem hessischen oder Platintiegel geschmolzen, bis sie ruhig flieſst, wobei sie Wasser, Schwefelsäure und die dem Borax anhängende fettige Substanz verliert, dann ausgegossen, und als *verglaste Boraxsäure* in wohlverstopften Gefäſsen aufbewahrt. Nach Robiquet soll sie in diesem Zustande noch 0,225 Wasser halten, welches sich erst beim Glühen mit Kupferoxyd entwickle.

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges, sehr hartes, sehr zusammenhaltendes und sprödes Glas; spec. Gew. bei 4° im luftleeren Raume 1,83. Royer u. Dumas. — Die Boraxsäure schmilzt in der Rothglühhitze, ist aber für sich voll-

kommen feuerbeständig. — Sie ist völlig geruchlos, ohne ätzende Kraft, schmeckt schwach säuerlich und bitterlich, röthet sehr schwach Lackmus.

	M.G.			Berzelius	Davy	Gay-Luss. u. Then. ungef.
Boron	1	20	29,41	31,1896	33 bis 36	67
Sauerstoff	6	48	70,59	68,8104	67 » 64	33
Boraxsäure	1	68	100,00	100,0000	100 100	100

Das M.G. der Boraxsäure, das des Wasserstoffs = 1 gesetzt, ist nach dieser Berechnung 68, nach Berzelius 69,7388, nach Soubeiran 65,6 (nach meinen frühern Versuchen 62, nach Berzelius's frühern Versuchen 21,572, und nach Thomson [*Phill. Ann.* 7, 245] 24).

Zersetzungen. Die angefeuchtete Boraxsäure wird schwach durch die Voltaische Säule zersetzt, und setzt am negativen Drath eine geringe Menge Boron ab. Davy. Kalium zersetzt sie in der Hitze mit, Natrium ohne Feuerentwicklung. Kohle zersetzt sie nicht in der Weifsglühhitze, auch nicht Phosphor, dessen Dämpfe durch rothglühenden boraxsauren Baryt geleitet werden.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. *Boraxsäurehydrat.* — Man erhitzt die krystallisirte Säure beträchtlich über 100°, wobei sie die Hälfte ihres Wassers verliert. Berzelius.

	M.G.			Berzelius
Boraxsäure	1	68	71,58	71,88
Wasser	3	27	28,42	28,12
Boraxsäurehydrat	1	95	100,00	100,00

β. *Krystallisirte Boraxsäure.* — Schiefst beim Erkalten einer heifsen Auflösung der Boraxsäure in Wasser in weifsen, schuppenartigen, unvollkommen perlmutterglänzenden, zähen, fettig anzufühlenden, 6seitigen Blättern an, die bei Verunreinigung mit Schwefelsäure oder fettiger Materie viel gröfser ausfallen. Spec. Gew. 1,479. Kirwan.

	M.G.			Davy	Berzel.	Pleischl	Thomson
Boraxsäure	1	68	55,74	57	56	56 bis 55	55,5
Wasser	6	54	44,26	43	44	44 » 45	44,5
Krystallis. Boraxs.	1	122	100,0	100	100	100 » 100	100,0

Die Krystalle verlieren über 100° die Hälfte ihres Wassers; in der Glühhitze unter starkem Aufschäumen sämmtliches Wasser, wobei der Wasserdampf einen Theil der wasserhaltigen Boraxsäure mit verflüchtigt.

γ. *Wässrige Boraxsäure.* — 1 Theil krystallisirte Säure löst sich bei 19° in 25,66, bei 25° in 14,88, bei 37,5° in 12,66, bei 50° in 10,16, bei 62,5° in 6,12, bei 75° in 4,73, bei 87,5° in 3,55 und bei 100° in 2,97 Theilen Wasser. Brandes u. Firnhaber. Beim Abdampfen der Lösung verflüchtigt sich viel Boraxsäure.

b. Mit den salzfähigen Basen bildet die Boraxsäure die *boraxsauren Salze, Borates.* Ihre Affinität gegen die Salzbasen ist ein wenig gröfser, als die der Kohlensäure (nur in der Glühhitze treibt sie alle verflüchtigbare Säuren von ihnen aus), daher die boraxsauren Alkalien auch nicht in so hohem Maafse alkalisch reagiren, wie die kohlensauren. — Die boraxsauren Salze lassen sich meistens zu einem durchsichtigen Glase schmelzen, welches verschiedene Metalloxyde mit verschiedener Farbe aufnimmt; sie sind in der Glühhitze nicht durch Kohle oder Phosphor zersetzbar. Die meisten Säuren scheiden aus ihnen die Boraxsäure ab; erhitzt man sie daher mit Schwefelsäure und Weingeist, so verbrennt derselbe beim Anzünden mit grüner Flamme. — Die boraxsauren Salze sind mit Ausnahme des boraxsauren Ammoniaks, Kali's, Natrons und Lithons alle nur schwierig in Wasser auflöslich.

c. Die Boraxsäure löst sich in mehreren stärkeren Säuren auf, besonders in Schwefelsäure.

d. Sie ist in Weingeist und Oelen auflöslich.

Boron und Wasserstoff.

Boronwasserstoffgas? — Boron, in Wasserstoffgas erhitzt, löst sich nicht darin auf. Das Gas, welches Boronkalium in Wasser entwickelt, ist nach Davy Boronwasserstoffgas. Durch Weifsglühen von Eisenfeile mit $^1/_{10}$ verglaster Boraxsäure erhält man eine zusammengebackene Masse, von welcher ich annahm, dafs sie neben Boraxsäure und Eisen auch etwas

Boroneisen enthalte. Beim Auflösen derselben in erhitzter Salzsäure erhält man ein Gas, welches dem aus Gufseisen erhaltenen Wasserstoffgas ähnlich riecht, welches, mit Luft gemengt, mit starker Verpuffung und röthlichgelber Flamme verbrennt, und beim langsamen Verbrennen eine gelbe Flamme mit grünem Saume zeigt, und mit salpetriger Salpetersäure einen weifsen Nebel bildet, übrigens nicht mehr Sauerstoffgas verzehrt, als reines Wasserstoffgas. Ich leitete diese Eigenthümlichkeiten von einem geringen Borongehalt ab, doch können sie eben so gut von der Beimengung von etwas desjenigen Oeldampfs herrühren, welcher auch im Wasserstoffgas, das sich beim Auflösen von Gufseisen in Säure entwickelt, vorkömmt.

Fernere Verbindungen des Borons. Mit Phosphor, Schwefel, Schwefelsäure?, Chlor, Salzsäure?, Fluor und Kalium.

Fünftes Kapitel.

Phosphor.

Kunckel in s. Laboratorium chymicum. Hamb. u. Leipz. 1716. *S.* 660.
Boyle Philos. Transact. Nr. 135, 196 u. 428.
Homberg manière de faire le phosphore etc. Mem. de l'Acad. des sc. 1692. p. 101.
Marggraf über die Bereitung und verschiedene chemische Verhältnisse des Phosphors. In s. chem. Schriften. Berl. 1762. B. 1 *S.* 42—111.
Wiegleb über die Phosphorsäure aus Knochen. *Crell N. Entd.* 2, 5.
Crell über Phosphor und Phosphorsäure. *Crell chem. J.* 1, 23; 2, 137; 4, 88.
Thénard über den Phosphor. *Ann. Chim.* 81, 109; auch *Schw.* 4, 212; auch *Gilb.* 44, 341.
— über dens. Gegenstand. *Ann. Chim.* 85, 326; auch *Gilb.* 46, 270.
C. W. Böckmann über das Verhalten des Phosphors in mehreren Gasarten. Erl. 1800.
— über den Einflufs des Lichts auf den in Gasarten aufgelösten Phosphor. *Scher. J.* 5, 243.
A. Vogel über die Wirkung des Sonnenlichts auf den Phosphor. *Schw.* 7, 95; auch *Gilb.* 45, 63.
— über denselben Gegenstand. *Gilb.* 48, 375.
H. Davy zerlegende Versuche über den Phosphor. *Schw.* 1, 481; auch *Gilb.* 35, 288.

H. Davy neue Untersuchungen über den Schwefel und Phosphor. *Schw.* 1, 484; auch *Gilb.* 36, 184.
— über einige Verbindungen des Phosphors und Schwefels. *Schw.* 7, 494; auch *Gilb.* 46, 273.
Gay-Lussac u. Thénard Prüfung der zerlegenden Versuche Davy's u. s. w. *Recherch.* 1, 187; auch *Schw.* 1, 488; auch *Gilb.* 35, 292.
Phillips über das Verhalten des Phosphors in Wasser. *Phill.* 5, 470.
Fourcroy u. Vauquelin über die phosphorigsauren Salze. *J. polyt.* 4, 655.
Rose über das Verhältnifs des Sauerstoffs zum Phosphor in der Phosphorsäure. *N. Gehl.* 2, 309.
Dulong sur les combinaisons du phosphore avec l'oxigène. *Ann. Chim. Phys.* 2, 141; auch *Schw.* 18, 164.
Berzelius über die Zusammensetzung der Phosphor- und phosphorigen Säure und ihrer Salze. *Gilb.* 53, 393; u. 54, 31; auch *Ann. Chim. Phys.* 2, 151, 217 u. 329.
— sur la composition de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux. *Ann. Chim. Phys.* 10, 278.
Thomson über die Phosphorsäure. *Thoms. Ann.* 7, 305; auch *Schw.* 17, 222.
— on phosphorous Acid. *Thoms. Ann.* 15, 227; auch *N. Tr.* 5, 2, 441.
Davy new exp. on some of the combinations of phosph. *Phil. Trans.* 1818, 316; auch *Schw.* 30, 294; auch *N. Tr.* 3, 2, 405.
Dalton on phosphoric Acid etc. *Manch. Mem. Sec. Ser.* 3; im Ausz. *Thoms. Ann.* 15, 136.
Ueber das Phosphorwasserstoffgas s.: Gengembre. *Crell Ann.* 1789, 1, 450. — Kirwan in s. phys. chem. Schriften 3, 96. — Raymond. *Scher. J.* 5, 389. — Berthollet. *Scher. J.* 5, 396. — Thomson. *Thoms. Ann.* 8, 87; auch *Schw.* 18, 357. — Ferner *Phill. Ann.* 8, 203 u. 247. — Dalton. *Thoms. Ann.* 11, 7; auch *Schw.* 24, 325. — Houton Labillardiere. *Ann. Chim. Phys.* 6, 304; auch *Schw.* 21, 100. — Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* 25, 401.
Pelletier über die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen. *Crell Ann.* 1796, 2, 148.
Grotthuss über die Verbindungen des Phosphors mit Metallen. *Ann. Chim.* 64, 19; auch *N. Gehl.* 5, 599; auch in s. *phys. chem. Forschungen* 103.

Synonyme. Kunkel'scher, Brandt'scher Phosphor, Harnphosphor, Phosphore, Phosphorus, Phosphorus Urinae.

Geschichte. Brandt in Hamburg entdeckte 1669 zufällig den Phosphor; Marggraf that 1740 die Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure dar, die von Stahl für phlogistisirte Salzsäure gehalten worden war; Gahn zeigte 1769 ihr Vorkommen in den Knochen, und Scheele das Verfahren, sie daraus abzuscheiden. Lavoisier unterschied zuerst die, schon von Sage bemerkte phosphorige Säure; Pelletier gab ein Verfahren an, dieselbe durch langsames Verbrennen des Phosphors zu erhalten; Fourcroy u. Vauquelin untersuchten die Verbindungen der so gebildeten Säure; Dulong zeigte jedoch, dafs dieselbe ein Gemisch aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure sey, und dafs die reine phosphorige Säure im Hydratzustand nur nach der von Davy angegebenen Methode

erhalten werde; auch entdeckte DULONG die unterphosphorige Säure; LAVOISIER, ROSE, THÉNARD, BERZELIUS, DULONG, THOMSON und DAVY bestimmten die Zusammensetzung der Säuren des Phosphors. GENGEMBRE entdeckte 1783, KIRWAN 1784 das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas; DAVY entdeckte 1812 das schwierig entzündliche Phosphorwasserstoffgas. BÖCKMANN, THÉNARD und VOGEL beschäftigten sich vorzüglich mit der rothen Phosphorsubstanz, von der vorzüglich VOGEL darthat, dafs sie weder Sauerstoff enthalte, noch auch Kohlenstoff, wie dies THÉNARD früherhin behauptet hatte. PELLETIER untersuchte sehr viele Phosphormetalle.

Vorkommen. In ziemlich grofser Menge, fast immer nur als Phosphorsäure, in verschiedenen Verbindungen, in allen 3 Reichen, besonders im thierischen; selten als Phosphorwasserstoffgas.

Darstellung. Man destillirt bei heftiger, zuletzt bis zum Weifsglühen gehender, Hitze aus irdenen Retorten, von denen sich gewöhnlich mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen, dem *Galeerenofen* befinden, und deren Hals meist mit einer kupfernen, in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs leitenden Röhre in Verbindung steht, ein Gemenge von verschieden reiner Phosphorsäure oder phosphorsaurem Bleioxyd und von Kohle, welche der Phosphorsäure ihren Sauerstoff entzieht, mit derselben als Kohlenoxydgas entweicht, und den Phosphor in Freiheit setzt.

1. Aus Menschenharn, sofern dieser phosphorsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron enthält: a. Man destillirt den zu Honigdicke abgedampften Harn für sich, oder mit Sand, oder mit Kohlenpulver gemengt. BRANDT, BOYLE. — b. MARGGRAF mengt den zur Honigdicke abgedampften Harn mit 0,1 Hornblei und 0,5 Kohlenpulver, und erhitzt, bis die Masse pulverig ist, die dann auch destillirt wird. — c. GIOBERT mischt den Harn mit salpetersaurem (oder essigsaurem) Bleioxyd; den, aus phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd und aus Chlorblei bestehenden, wohl ausgewaschenen Niederschlag trocknet er mit $^1/_4$ Kohlenstaub in einer Pfanne, worauf er destillirt.

2. Aus gebrannten Knochen, sofern sie gröfstentheils aus phosphorsaurem Kalk bestehen: a. Man bereitet kalkhaltige Phosphorsäure, mengt sie, wenn sie durch Abdampfen

Syrupdicke erhalten hat, mit ungefähr $^1/_3$ Kohlenpulver, trocknet das Gemenge und destillirt. *α.* SCHEELE löst die Beinasche in Salpetersäure auf, fällt den Kalk durch Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab; — *β.* NICOLAS zersetzt die gepulverte Beinasche mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme (am besten auf 1 Beinasche 0,9 Vitriolöl und 12 Wasser, woraus mit 0,2 Kohle gegen 0,1 Phosphor erhalten werden kann), filtrirt und dampft ab. — b. Man bereitet phosphorsaures Bleioxyd, und destillirt dasselbe mit $^1/_6$ Kohle: *α.* FOURCROY u. VAUQUELIN bereiten den sauren phosphorsauren Kalk nach der Methode von NICOLAS, und fällen seine wässerige Auflösung durch essigsaures Bleioxyd. — *β.* BERZELIUS löst die Beinasche in erwärmter Salpetersäure, und mischt sie noch heifs mit essigsaurem Bleioxyd. — c. BERZELIUS bereitet durch Zersetzung des phosphorsauren Bleioxyds mit $^1/_3$ Vitriolöl und Wasser, Filtriren und Abdampfen reine Phosphorsäure, die er mit Kohle destillirt. Nach JAVAL (*Ann. Chim. Phys.* 14, 207; auch *N. Tr.* 5, 2, 327) verdampft dieselbe jedoch einem Theil nach, bevor sie noch von der Kohle zersetzt ist.

Der übergegangene Phosphor wird durch Hindurchpressen durch Gemsleder unter warmen Wasser, oder durch Destillation von anhängender Kohle und rother Phosphorsubstanz befreit; letztere kann man auch durch wässriges Chlor oder verdünnte Salpetersäure nehmen. — Mancher Phosphor ist in geschmolzenem Zustande gelb, wird aber beim Erkalten, besonders beim schnellen, schwarz. Durch Kochen mit Weingeist kann man ihm diese Eigenschaft nehmen; Phosphor, mit Phosphorsäure geschmolzen, erhält sie im Gegentheil. BONZ (*Crell Ann.* 1788, 1, 392). THÉNARD (in den beiden angeführten Abhandlungen).

Eigenschaften. Blafsgelb, durchsichtig, fettglänzend; nach PELLETIER zuweilen aus seiner Auflösung in flüchtigen Oelen in, wahrscheinlich regulären, Oktaedern, nach MITSCHERLICH aus seiner Auflösung in Schwefelphosphor in Rhomboidal-Dodekaedern krystallisirend; von 1,70 — 1,77 spec. Gewicht; in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz. — Schmilzt bei 45 bis 46° zu einer ölähnlichen

Flüssigkeit; gesteht nach HEINRICH bei 40°. Siedet nach HEINRICH bei 250°, nach DALTON bei 288°, nach PELLETIER bei 290°. Jedoch verdampft der Phosphor nicht bloſs beim Kochen mit Wasser, so daſs die erzeugten Wasserdämpfe leuchten, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge im luftleeren und im lufterfüllten Raume (*S.* 125 u. 126). Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, hydrothionsaures Gas, Stickgas u. s. w., beladen sich, in Berührung mit ihm, mit seinem Dampf, und nehmen an Elasticität und Umfang zu, namentlich das Stickgas um $\frac{1}{40}$; die Verdampfung im Stickgase soll mit einem schwachen Leuchten verbunden seyn; das mit Phosphordampf beladene Sauerstoffgas leuchtet in Berührung mit Stickgas oder Wasserstoffgas, weil diese Gase auf eine noch nicht erklärte Weise die langsame Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur bewirken; eben so leuchten sämmtliche mit Phosphordampf beladene Gase, mit Ausnahme des Sauerstoffgases, in Berührung mit dem letztern. — Der Phosphor riecht knoblauchartig, schmeckt scharf und widerlich, und wirkt giftig. — Höchst brennbar.

Verbindungen des Phosphors.

Phosphor und Licht.

Rothe Phosphorsubstanz. — Bildung und Darstellung. Wenn Phosphor im luftleeren Raume oder in irgend einem durchsichtigen Körper, wie ausgekochtem Wasser, Weingeist, Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlenwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, kohlensaurem Gas u. s. w. eingeschlossen, dem ungefärbten oder dem violetten Lichte ausgesetzt wird. In den erwähnten Gasen und im luftleeren Raume verdampft der Phosphor, und legt sich als ein bräunlichrother Körper an den durchsichtigen Theil der Wandungen des Gefäſses; so setzt auch Phosphorwasserstoffgas im Lichte diesen rothen Körper ab. — In Salpetergas überzieht sich der Phosphor nicht roth, sondern weiſs, wahrscheinlich wegen der oxydirenden Wirkung dieses Gases; auch in Schwefel-

kohlenstoff und in Schwefelphosphor wird der Phosphor nicht geröthet. Das Licht der Schwefelflamme und des indianischen Weiſsfeuers zeigt nicht die röthende Wirkung. BÖCKMANN, VOGEL.

Auch bildet sich dieser rothe Körper bei jeder raschen Verbrennung des Phosphors, sie geschehe in der freien Luft oder in Sauerstoffgas, oder in sehr verdünnter Luft, DAVY, oder man lasse einzelne Blasen von Sauerstoffgas zu, unter Wasser schmelzendem, Phosphor treten, VOGEL, wahrscheinlich durch das während der Verbrennung hervorgebrachte lebhafte Licht.

Eigenschaften und chemische Verhältnisse. Bräunlichrothes Pulver, auf dem Phosphor schwimmend. Geruchlos. Schmilzt erst über dem Siedpunct des Wassers. — Leuchtet nicht an der Luft, verbrennt erst über dem Siedpunct des Wassers langsam mit gelber Flamme, hört aber auf zu brennen, wenn man aufhört, von auſsen Wärme zuzuführen. Dagegen verwandelt es sich viel rascher, als der Phosphor, durch Salpetersäure oder durch wässriges Chlor in Phosphorsäure, ohne hierbei Kohle abzuscheiden, oder Kohlensäure zu entwickeln, VOGEL.

Phosphor und Wasser.

Der Phosphor ist in Wasser unauflöslich; nach längerem Aufbewahren in dieser Flüssigkeit zeigt er sich aber mit einer weiſsen, sich am Licht schneller, als der Phosphor, röthenden Rinde überzogen, welche ein Phosphorhydrat seyn könnte, gewöhnlich aber für ein Phosphoroxyd erklärt wird.

Phosphor und Sauerstoff.

Nach dem Kohlenstoff, Boron und Wasserstoff zeigt der Phosphor unter den nicht metallischen Stoffen die gröſste Affinität gegen den Sauerstoff. Er verbindet sich mit ihm schon bei niedrigen Temperaturen, und zwar, mit Uebergehung des unter Wasser sich bildenden weiſsen Körpers, in 3 oder 4 Verhältnissen.

A. Unterphosphorige Säure.

Hypophosphorige Säure, Acide hypophosphoreux.

Bildung. Beim Zersetzen des Phosphorbaryums, Phosphorstrontiums oder Phosphorcalciums durch Wasser.

Noch nicht in reiner Gestalt bekannt.

	M.G.			Dulong
Phosphor	2	32	72,7	73,4
Sauerstoff	1½	12	27,3	26,6
Unterphosphorige Säure	1	44	100,0	100,0

Verbindungen. a. Mit Wasser. α. *Hydrat der unterphosphorigen Säure.* — Man bereitet es nach Dulong, indem man Phosphorbaryum durch Wasser zersetzt, die hierbei gebildete Auflösung des unterphosphorigsauren Baryts vom ungelöst bleibenden phosphorsauren Baryt abfiltrirt, aus dem Filtrat durch, im richtigen Verhältnisse zugefügte, Schwefelsäure den Baryt niederschlägt, und die nochmals filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupdicke abdampft. — Das Hydrat erscheint als eine zähe, sehr saure, nicht krystallisirende Flüssigkeit. — Es zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, indem sich sämmtlicher Sauerstoff der phosphorigen Säure und Sauerstoff des Wassers mit einem Theil des Phosphors zu Phosphorsäure verbindet, während der übrige Phosphor gröfstentheils mit dem aus dem Wasser entbundenen Wasserstoff zusammentritt, in Phosphorwasserstoffgas und wenig verdampfenden Phosphor, und in zurückbleibende Phosphorsäure. — β. Mit gröfseren Mengen Wassers mischt sie sich zu einer *wässrigen Auflösung.*

b. Mit den Salzbasen erzeugt sie die *unterphosphorigsauren Salze, Hypophosphites.* Viele derselben sind nicht krystallisirbar; dieselben zerfallen beim Erhitzen, durch Zersetzung von Wasser, in Phosphorwasserstoffgas und Phosphor und in zurückbleibendes phosphorsaures Salz, nebst wenig rother Phosphorsubstanz; an der Luft ziehen sie Sauerstoff an, und verwandeln sich dadurch allmälig in doppelt-phosphorsaure Salze; sie sind sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Wein-

geist löslich, und zerfliefsen zum Theil rasch an der Luft. Dulong.

B. Phosphorige Säure.

Unvollkommene Phosphorsäure, Acide phosphoreux, Acidum phosphorosum.

Bildung. 1. Beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. Dieses tritt ein, sowohl wenn man Phosphor in Berührung mit gemeiner Luft, die entweder in geringer Menge, oder in sehr verdünntem Zustande gegeben ist, bis zu 100° erhitzt, als auch, wenn man ihn bei gewöhnlicher, oder wenig erhöhter Temperatur mit Luft oder Sauerstoffgas zusammenbringt.

Im ersteren Falle erfolgt ein rasches, bald beendigtes Verbrennen. Im letzteren tritt die langsame Verbrennung ein. Dieselbe findet im Sauerstoffgas zwischen + 27 und 60° statt, in der Luft schon über + 7°. Warum der Phosphor in der Luft bei niedrigerer Temperatur langsam verbrennt, als im Sauerstoffgas, erklärt man meistens aus der vermittelnden Wirkung des Stickgases, welches zuerst den Phosphor auflöse, in welcher aufgelösten Gestalt der Phosphor bei niedrigerer Temperatur mit dem Sauerstoff verbindbar sey, als in der festen, wo die Cohäsion überwiege. Allein diese sogenannte Auflösung des Phosphors in Stickgas ist blofs ein Verdampfen, welches eben so gut in Sauerstoffgas selbst statt hat (vgl. *S.* 271), ohne dafs im letzteren Falle unter 27° eine langsame Verbrennung des im Sauerstoffgas vertheilten Phosphordampfs erfolgte. Auch leuchtet der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nicht in zusammengedrückter atmosphärischer Luft, Hellwig, und umgekehrt leuchtet er in verdünntem Sauerstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur. Also die Verdünnung des Sauerstoffgases, es sey durch eine andere Gasart, oder durch Verminderung des äufseren Druckes, begünstigt die langsame Verbrennung des Phosphors. Schweigger (*Schw.* 40, 16). Die Thatsache bedarf daher einer andern Erklärung. — Diese langsame Verbrennung geht desto lebhafter vor sich, je höher die Temperatur; sie ist mit einer schwachen, nur im Dunkeln bemerklichen Licht- und einer geringen Wärme-Entwicklung verbunden; die sich bildende Säure erscheint in weifsen Nebeln. Die langsame Verbrennung hört in einer Stunde auf, wenn Sauerstoffgas oder Luft trocken sind, weil die gebildete Säure als eine feste Rinde den übrigen Phosphor umgiebt, und so die Berührung zwischen Phosphor und Sauerstoffgas aufhebt; bei Gegenwart von Wasser wird dieses begierig von der Säure angezogen, dieselbe zerfliefst, und die Verbrennung geht fort, so lange noch Phosphor oder Sauerstoffgas vorhanden ist. Die ge-

bildete phosphorige Säure verbindet sich allmälig mit mehr Sauerstoff, und wird dadurch zum Theil in Phosphorsäure verwandelt.

2. Bei der Zersetzung des Chlorphosphors im Minimum durch Wasser.

Darstellung. 1. Erhitzt man Phosphor bis zu 100° in einer lufthaltenden engen Glasröhre, so sublimirt er sich als phosphorige Säure, unter Bildung von etwas rother Substanz. Steinacher (*A. Gehl.* 1, 681). — 2. Phosphor, in höchst verdünnter Luft erhitzt, bildet nach Davy Phosphorsäure, phosphorige Säure und die rothe Substanz.

Eigenschaften. Ein weifses, flockiges, sehr voluminoses, leicht verdampfbares und sublimirbares Pulver, von knoblauchartigem Geruch, saurem, eigenthümlich stechendem Geschmack, feuchtes Lackmuspapier stark röthend, nicht aber das trockene.

	M.G.			Davy	Berzelius	Dulong	Thomson
Phosphor	1	16	57,14	56	56,524	57,18	60
Sauerstoff	1½	12	42,86	44	43,476	42,82	40
Phosphorige Säure	1	28	100,00	100	100,000	100,00	100

Zersetzung. Durch Kohle in der Glühhitze.

Verbindungen. a. Mit Wasser.

α. Hydrat der phosphorigen Säure. — Man erhält es nach Davy durch Vermischen des Chlorphosphors im Minimum mit Wasser und Hinwegtreiben der Salzsäure und des überschüssigen Wassers durch gelindes Abdampfen bis zur Syrupdicke. Beim Erkalten krystallisirt das Hydrat, welches sich nach Davy beim Erhitzen in 0,77 Phosphorsäure-Hydrat und 0,23 Phosphorwasserstoffgas im Minimum und wenig Wasserdampf zersetzt, und daher beim Erhitzen unter Entwicklung sich entzündender Gasblasen an der Luft glänzend verbrennt.

β. Wässrige phosphorige Säure. — Das Hydrat der phosphorigen Säure zerfliefst an der Luft, und bildet eine farblose, das Wasser an Consistenz und spec. Gewicht übertreffende Flüssigkeit.

Mit Phosphorsäure gemischt, erhält man diese wässrige phosphorige Säure als sogenannte *Pelletier'sche phosphorige Säure, Unterphosphorsäure, Acide phosphatique,* durch das langsame Verbrennen des Phosphors, indem man nach PELLETIER (*Crell Ann.* 1796, 2, 447), einzelne Phosphorstangen in 1 Zoll lange, unten und oben offene, unten jedoch trichterförmig zugespitzte Glasröhren bringt, die sich in einem Trichter befinden; der Trichter steckt in einer Flasche, die auf einem wasserhaltenden Teller steht; das Ganze ist mit einer Glasglocke bedeckt, jedoch so, dafs äufsere Luft hinzutreten kann. Die sich in der Flasche sammelnde Säure beträgt das 3fache vom angewandten Phosphor, läfst sich jedoch durch gelindes Abdampfen noch concentrirter erhalten. — Die so erhaltene wässrige Säure erscheint als ein schwerer, klebriger Syrup von schwachem Knoblauchgeruch und sehr saurem Geschmack, beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas im Minimum entwickelnd, mit gröfseren Mengen Wassers unter Wärmeentwicklung verbindbar. — Diese Pelletier'sche Säure kann entweder als eine eigene Oxydationsstufe des Phosphors, welche zwischen phosphoriger Säure und Phosphorsäure liegt, oder auch als ein blofses Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure betrachtet werden.

		M.G.		Thén.	Dulong	oder:		M.G.	
Phosphor	1	16	47	47	47,85	Phosphorige S.	1	28	16,3
Sauerstoff	2¼	18	53	53	52,15	Phosphorsäure	4	144	83,7
Unterphosphors.	1	34	100	100	100,00		1	172	100,0

Für die erste Ansicht spricht, dafs nach DULONG diese Säure immer gleichviel Sauerstoff enthalten, und sich bei längerem Aussetzen an die Luft nicht weiter oxydiren und in Phosphorsäure verwandeln soll. Da sie jedoch, mit Salzbasen vereinigt, keine eigenthümliche Salze liefert, sondern phosphorigsaure und phosphorsaure Salze, so ist die letztere Ansicht wahrscheinlicher.

b. Mit mehreren salzfähigen Grundlagen bildet die phosphorige Säure die *phosphorigsauren Salze, Phosphites;* jedoch ist sie mit mehreren Metalloxyden nicht vereinbar, weil sie dieselben reducirt. Die Affinität der phosphorigen Säure zu den salzfähigen Basen ist gering. Der Geschmack der auflöslichen ist etwas scharf und knoblauchartig. Sie schmelzen in der Hitze und verwandeln sich, da noch Wasser zugegen ist, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und etwas Phosphor, die beim Zutritt der Luft mit einem Schein oder einer Flamme verbrennen, in phosphorsaure Salze mit überschüssiger Basis. Sie nehmen bei gewöhnlicher Temperatur

aus der Luft keinen Sauerstoff auf; dagegen werden sie oxydirt und in phosphorsaure Salze verwandelt durch Salpetersäure, durch wässriges Chlor, durch mehrere Metalloxyde, welche dabei reducirt werden, und, in der Hitze, durch chlor- und salpetersaure Salze, mit denen sie verpuffen; durch diese Oxydation geht ein neutrales phosphorigsaures Salz in ein neutrales phosphorsaures Salz über. vgl. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 1, 212). — Viele einfach-phosphorigsaure Salze sind nicht in Wasser löslich, werden es jedoch oft durch überschüssige Säure.

c. Mit Weingeist und andern organischen Flüssigkeiten.

C. *Phosphorsäure.*

Vollkommene Phosphorsäure, Knochensäure, Acide phosphorique, Acidum phosphoricum.

Vorkommen. Im Mineralreich mit Kalk, Bittererde, Alaunerde und den Oxyden des Urans, Mangans, Eisens, Blei's und Kupfers verbunden; in den organischen Reichen, besonders im Thierreich, mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Bittererde und Eisen.

Bildung. 1. Aus Phosphor. a. Die Phosphorsäure erzeugt sich, so bald Luft oder Sauerstoffgas in hinreichender Menge vorhanden sind, bei der *raschen Verbrennung* des Phosphors. Dieselbe erfolgt ungefähr bei 60° *), und zwar in

*) Unter gewissen Umständen erfolgt die rasche Verbrennung auch bei viel niedrigerer Temperatur, nämlich: 1. Wenn gröfsere Mengen verkleinerten Phosphors der Luft dargeboten werden, wo die durch die langsame Verbrennung erfolgende Temperaturerhöhung endlich den Grad erreicht, der zur Anfachung der raschen Verbrennung erforderlich ist. — 2. Wenn man Phosphor in einem Glase über den Schmelzpunct erhitzt, und wiederholt mittelst eines Löthrohrs Luft einbläst und schüttelt. Es bilden sich hierbei unter Feuerentwicklung neben etwas rother Phosphorsubstanz, die nichts zur leichteren Entzündung beitragen kann, weifse Flocken, wahrscheinlich von unterphosphoriger oder von phosphoriger Säure, welche, dem unveränderten Phosphor beigemengt, bewirken, dafs derselbe sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündet, entweder weil sie durch schnelles Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft Temperaturerhöhung veranlassen, oder, vielleicht, weil die trockene unterphosphorige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündlich ist. — 3. Wenn Phosphor mit Baumwolle, Harz- oder Schwefel-Pulver bedeckt ist, und die umgebende Luft durch die Luftpumpe rasch verdünnt wird, so

der Luft mit gelbem, im Sauerstoffgas mit blendendem weissen Lichte, unter heftiger Wärmeentwicklung. Das Product ist Phosphorsäure, die theils als ein weisser, im Finstern leuchtender Nebel sich erhebt, und in Flocken anlegt, theils verglast, mit der rothen Substanz gemengt, am Verbrennungsorte zurückbleibt. Häufig erzeugt sich nach DAVY zugleich etwas phosphorige Säure. — b. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure, indem er folgenden Substanzen den Sauerstoff entzieht: der an ein fixes Alkali gebundenen Kohlensäure, in mäfsiger Glühhitze, unter Feuerentwicklung (indem man in das verschlossene Ende einer Glasröhre ein Stück Phosphor bringt, in ihren mittleren Theil ein kohlensaures fixes Alkali, dieses zum Glühen erhitzt, darauf den Phosphor durch angebrachte Hitze in Dampf verwandelt), der concentrirten Schwefelsäure, dem Chloroxyd, dem Stickoxydul, dem Stickoxyd, der salpetrigen und Salpetersäure, den iod-, chlor- und salpetersauren Salzen, und den meisten Metalloxyden und Metallsäuren.

2. Aus unterphosphoriger Säure, welche sowohl durch Erhitzen (*S.* 273), als durch Zusammenbringen mit wässerigem Iod oder Chlor, und mit Gold- und Silberoxyd in Phosphorsäure verwandelt wird.

3. Aus phosphoriger Säure, sofern die trockene Säure und das Hydrat, an der Luft erhitzt, zu Phosphorsäure verbrennt; sofern die wasserhaltige beim Aussetzen an die Luft bei gewöhnlicher Temperatur, defsgleichen beim Zusammenbringen mit Vitriolöl, Salpetersäure, wässerigem Chlor und mehreren Metalloxyden in Phosphorsäure übergeht.

Darstellung. Man entzündet trockenen Phosphor in einer auf Quecksilber schwimmenden Schale und bedeckt ihn mit

entzündet sich der Phosphor bei der gewöhnlichen Temperatur. VAN MARUM (*Gren N. J. d. Phys.* 3, 96) und VAN BEMMELEN (*A. Gehl.* 2, 252, *N. Gehl.* 1, 144 und *Gilb.* 59, 268). BEMMELEN erklärt dieses daraus, dafs mit der Luftverdünnung die Cohäsion des Phosphors abnehme, wodurch seine Vereinigung mit Harz oder Schwefel befördert werde; diese Vereinigung sey entweder mit Wärmeentwicklung verknüpft, oder ihr Product sey leichter entzündlich. Jedoch pafst diese Erklärung nicht bei der Baumwolle.

einer grofsen Glasglocke; im Verhältnifs, als der Sauerstoff ihres Luftinhaltes verzehrt wird, ersetzt man ihn durch hinzugelassenes trockenes Sauerstoffgas.

Eigenschaften. Weifse Flocken, oder glasige Masse. Die Phosphorsäure schmilzt in der Rothglühhitze, und verflüchtigt sich nach Davy (*Ann. Chim. Phys.* 10, 218) noch unter der Weifsglühhitze *). — Ohne Geruch; nicht ätzend; von stark und angenehm saurem Geschmack, Lackmus stark röthend. Erzeugt mit Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser weifse Flocken, die sich in einem Ueberschufs der Säure auflösen.

	M.G.			Lavoisier	Thomson's Angabe			
					älteste	ältere	neuere	neueste
Phosphor	1	16	44,44	39,35	44,8	43	33	42,86
Sauerstoff	$2\frac{1}{2}$	20	55,56	60,65	55,2	57	66	57,14
Phosphorsäure	1	36	100,00	100,00	100,0	100	100	100,00

	Davy	Berzelius	Dulong	Rose
Phosphor	42,6	43,823 bis 44,05	44,8 bis 45,045	46,5
Sauerstoff	57,4	56,177 » 55,95	55,2 » 54,955	53,5
Phosphorsäure	100,0	100,000 » 100,00	100,0 » 100,000	100,0

Zersetzungen. 1. Die schwach angefeuchtete verglaste Säure wird durch die Voltaische Säule in Sauerstoff und Phosphor zerlegt. — 2. Kohle, unter Bildung von Kohlenoxydgas, Kalium und Natrium, unter Feuerentwicklung, Eisen, Zink und einige andere Metalle entziehen in der Glühhitze der Säure den Sauerstoff. Bei Anwendung von Metallen bildet sich Phosphormetall und darneben Metalloxyd oder phosphorsaures Metalloxyd.

Verbindungen. a. Mit Wasser liefert sie:

α. Phosphorsäurehydrat, Phosphorglas. — Darstellung. 1. Man oxydirt den in kleinen Mengen zuzufügenden Phosphor oder die Pelletier'sche phosphorige Säure durch erwärmte verdünnte Salpetersäure, und dampft ab, bis sich der dickflüssige Rückstand in schwacher Glühhitze befindet. — 2.

*) Die Phosphorsäure, welche Scheele (*über Luft und Feuer S.* 84) schon durch die Lichtflamme sublimiren konnte, war wohl phosphorige.

Man zersetzt phosphorsaures Ammoniak durch längeres gelindes Glühen im Porcellan- oder Platintiegel. — Hier bleibt nach DULONG immer etwas Ammoniak zurück; auch wird nach PROUST der Porcellantiegel stark angegriffen, und dadurch die Säure mit Erden verunreinigt; bei Anwendung von Platintiegeln ist alle Kohle sorgfältig abzuhalten, welche Phosphor reducirt und die Bildung des leicht schmelzbaren Phosphorplatins veranlaſst. — 3. Man digerirt 6 Tage lang in einem steinernen Topfe bei mäſsiger Wärme 16 Beinasche mit 15 Vitriolöl, und erst 64, dann noch 32 Wasser, fügt dann 320 höchst rectificirten Weingeist hinzu, welcher die Phosphorsäure vollständig und den schwefelsauren Kalk fast gar nicht löst, filtrirt nach $\frac{1}{2}$ Stunde durch Leinwand und preſst aus, verdünnt den Rückstand noch mit 80 Weingeist und preſst wieder aus, destillirt vom Filtrat den Weingeist ab, und schmelzt den Rückstand. TROMMSDORF (*N. Tr.* 1, 1, 51; 2, 1, 354). — Das so erhaltene Hydrat, welches gegen 4,8 beträgt, enthält oft noch etwas Kalk und Schwefelsäure. — 4. Man löst Beinasche in der möglichst kleinsten Menge erwärmter Salpetersäure, mischt die Lösung noch heiſs mit essigsaurem Bleioxyd, zersetzt den, aus phosphorsaurem Bleioxyd bestehenden, ausgewaschenen Niederschlag durch Digestion mit $\frac{1}{3}$ Vitriolöl, das mit Wasser verdünnt ist, filtrirt und dampft ab. BERZELIUS. — Diese Säure kann Schwefelsäure, Kalk und auch Bleioxyd enthalten, welches letztere sich durch Hydrothionsäure nicht vollständig entfernen läſst.

Eigenschaften. Ein nicht sehr hartes, zähes, farbloses, durchsichtiges Glas, in der Wärme zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit schmelzend, und in der Rothglühhitze als Ganzes verdampfbar.

	M.G.			Dulong	Berthollet ungef.
Phosphorsäure	1	36	80	79,4	75
Wasser	1	9	20	20,6	25
Phosphorsäurehydrat	1	45	100	100,0	100

β. *Krystallisirte Phosphorsäure.* — Bildet sich zuweilen beim ruhigen Hinstellen der concentrirten wässrigen Phosphorsäure. Es sind nach STROMEYER, STEINACHER (*A. Gehl*,

1, 577) und Süersen (*Scher. J.* 8, 115) schwach geschobene 4seitige und breitgedrückte 6seitige Säulen, mit 4seitiger Endpyramide, und mit Blätterdurchgängen nach den Seitenflächen der 4seitigen Säule; Nadeln und federartige Krystalle. Ohne Zweifel enthalten sie mehr Wasser, als das Hydrat.

γ. *Wässrige Phosphorsäure.* — Phosphorsäure, Phosphorsäurehydrat und die Krystalle zerfliefsen an der Luft; die 2 erstern verbinden sich mit dem Wasser unter Wärmeentwicklung, die trockene Säure sogar mit Zischen. — Die flüssige Säure hat in concentrirter Gestalt Syrupconsistenz, und nach Süersen ein spec. Gewicht von 2,000. Sie ist wasserhell, und läfst sich in jedem Verhältnisse mit noch mehr Wasser mischen.

Dalton's Tafel über den Gehalt der wässrigen Phosphorsäure an trockener Phosphorsäure.

Spec. Gewicht	1,85	1,60	1,39	1,23	1,10
Säureprocente	50	40	30	20	10

b. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet die Phosphorsäure die *phosphorsauren Salze, Phosphates.* Ihre Affinität gegen die Salzbasen ist gröfser, als die der bis jetzt betrachteten Säuren, und sie neutralisirt sie vollständiger; doch reagiren einige Verbindungen dieser Säure mit einigen Alkalien noch ein wenig alkalisch. — Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, wenn die Grundlage fix ist; sie sind meistens leicht schmelzbar. Kohle zersetzt sie bei gewissen Temperaturen sämmtlich, die phosphorsauren fixen Alkalien erst in der Weifsglühhitze, wobei sich der Phosphor meistens verflüchtigt (Bittererde), oft auch, mit dem Metalle der Salzbasis zu Phosphormetall verbunden, zurückbleibt. Sie werden alle durch Schwefelsäure zersetzt. — Die basischen und die meisten einfach-phosphorsauren Salze sind nicht in Wasser, aber alle in Salpetersäure löslich; die sauren lösen sich alle in Wasser. Diese Auflösungen in Wasser oder Salpetersäure liefern mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen pulverigen Niederschlag, der vor dem Löthrohre zu einer

Kugel schmilzt, die beim Erkalten eckig gesteht; der mit Boraxglas ein in der Hitze klares, beim Erkalten undurchsichtig und weifs werdendes Glas liefert; der beim heftigen Glühen mit Kohle Phosphor frei werden läfst, und aus dem sich durch Schwefelsäure die Phosphorsäure abscheiden läfst.

c. Die Phosphorsäure ist im Alkohol auflöslich.

Phosphor und Wasserstoffgas.

A. Leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorluft, phosphorhaltiges, gephosphortes Wasserstoffgas, Gas hydrogène phosphoré, Gas hydrogène perphosphoré, Gas hydrogenium phosphoratum. — Scheint sich in der Natur zuweilen als Ursache der Irrwische und ähnlicher Leuchterscheinungen vorzufinden (vgl. *Gilb.* 70, 225).

Bildung. Wenn der Wasserstoff im Augenblicke, wo er aus einer andern Verbindung, besonders aus Wasser frei wird, und eben erst Gasgestalt annehmen will, mit Phosphor in Berührung kömmt, z. B. beim Zusammenbringen verschiedener Phosphormetalle mit Wasser, wo das Metall den Sauerstoff, der Phosphor den Wasserstoff des Wassers aufnimmt; beim Erhitzen von Phosphor mit einem fixen Alkali oder mit Zinkoxyd, oder mit Eisenoxydul (Raymond) und mit Wasser, wo die Affinität eines Theils des Phosphors zum Sauerstoff des Wassers, die der Salzbasis zu der zu bildenden Phosphorsäure, und die des andern Theils des Phosphors zum Wasserstoff des Wassers die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff überwindet; beim Auflösen einiger mit Phosphor vereinigter oder gemengter Metalle, wie Zink, Zinn, Eisen, in wässrigen Säuren; und vielleicht auch beim Faulen phosphorhaltiger organischer Substanzen.

Auch wenn man Phosphor in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur dem Lichte aussetzt (im Dunkeln erfolgt dieses schwächer und langsamer), so scheint sich durch Zersetzung des Wassers etwas Phosphorwasserstoffgas und eine Säure des Phosphors zu erzeugen, denn das Wasser röthet Lackmus, riecht eigenthümlich, und giebt dunkle Niederschläge mit salpetersaurem Silber und Quecksilber, welche Eigenschaft das Wasser durch Aussetzen an die Luft verliert. Phillips (*Phill.* 5, 470). Nach Berzelius (in seinem

Lehrbuch 1825, 1, 223) bildet sich hierbei phosphorige Säure, und das Wasser leuchtet beim jedesmaligen Schütteln, so lange die Flasche gut verschlossen ist, verliert aber diese Eigenschaft für einige Zeit, sobald Luft eindringen kann. Eine noch nicht erklärte Erscheinung. — Schmelzt man Phosphor längere Zeit in Wasserstoffgas, so verbreiten sich blofs Phosphordämpfe in demselben, und ertheilen ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft, in Berührung mit Sauerstoffgas zu leuchten, ohne dafs eine chemische Verbindung zwischen Phosphor und Wasserstoff erfolgt. Fourcroy u. Vauquelin (*Ann. Chim.* 21, 202). Nach Thomson dagegen soll beim Erhitzen von Phosphor und Wasserstoffgas das Phosphorwasserstoffgas gebildet werden.

Darstellung. 1. Thomson füllt eine kleine Tubulatretorte mit $^3/_4$ ausgekochtem Wasser und $^1/_4$ Salzsäure, schüttet durch die Tubulatur Phosphorcalcium hinein, füllt auch den Hals mit ausgekochtem Wasser und erwärmt gelinde. 1 Unze Phosphorcalcium liefert 70 Würfelzoll, oder 16 Gramm liefern 1 Liter Gas. — 2. a. Gengembre kocht in einer Gasentwicklungsflasche 1 Phosphor mit 2 concentrirten wässrigen Kali's; b. Raymond erhitzt 1 Phosphor mit 16 Kalkhydrat und 4 Wasser. — 3. a. Davy löst 1 granulirtes Zink, mit $^1/_2$ Phosphor gemengt, in einem Gemisch aus 3 Vitriolöl und 5 Wasser auf; b. oder man löst Phosphorzinn in erhitzter Salzsäure auf. — Das nach 1 erhaltene Gas enthält am meisten, das nach 3 erhaltene am wenigsten Phosphor, also am meisten freies Wasserstoffgas, wodurch das spec. Gewicht sehr vermindert wird. Dieser geringere Phosphorgehalt bei 2 rührt nach Gay-Lussac's Vermuthung von der dabei statt findenden höhern Temperatur her, welche der Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff entgegenwirkt. Diese Verunreinigung mit Wasserstoffgas entdeckt man nach Dalton durch Chlorkalk, welcher das Phosphorwasserstoffgas zerstört und das reine Wasserstoffgas übrig läfst. — Bei 2 und 3 mufs die Luft der Gasentwicklungsflasche durch wiederholtes Eintauchen brennender Schwefelhölzer vom gröfsten Theil des Sauerstoffgases befreit seyn, weil sonst, besonders bei schneller Entwicklung, oft lebhafte Verpuffungen erfolgen; auch darf der beim Erhitzen etwa übersteigende Phosphor nicht die Gasentwicklungsröhre verschliefsen.

Eigenschaften. Farblos. Spec. Gewicht *S.* 136. — Riecht nach faulen Fischen; untauglich zur Respiration und zur Un-

terhaltung des Verbrennens; sich an der Luft entzündend; Lackmus nicht röthend.

Die Zusammensetzung dieses Gases ist noch nicht bestimmt; 1 Maafs desselben enthält nach THOMSON 1, nach DAVY und DALTON 1 1/3, nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD und HOUTON LABILLARDIÈRE 1 1/2 Maafs Wasserstoffgas.

Zersetzungen. 1. Am Sonnenlicht setzt das Gas einen Theil seines Phosphors als rothe Phosphorsubstanz ab. VOGEL. — Der Absatz des Phosphors erfolgt auch in der Dunkelheit, und wird besonders durch Erkältung beschleunigt; das Gas wird unbeträchtlich an Umfang vermindert, und entzündet sich nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, aufser, wenn es ihr in grofser Menge dargeboten wird. VAUQUELIN. Das so entstandene Gas sieht THOMSON als ein eigenthümliches an, von welchem 1 Maafs höchstens 1 1/4 M. Sauerstoffgas verzehre, und welches aus 1 Maafs Wasserstoffgas auf 3/4 Maafs Phosphordampf, oder aus 1 Theil Wasserstoff auf 9 Theil Phosphor zusammengesetzt sey. Die frühere Ansicht, dafs das nach dem Absatz von Phosphor übrig bleibende Gas mit DAVY's Phosphorwasserstoffgas identisch sey, haben VAUQUELIN und THOMSON als unrichtig erkannt. — 2. Durch fortgesetztes Hindurchschlagen des elektrischen Funkens erhält man ebenfalls Absatz eines röthlichen Häutchens, und das übrig bleibende reine Wasserstoffgas hat nach THOMSON immer, nach DAVY gewöhnlich seinen vorigen Umfang beibehalten; nach DALTON dagegen um 1/3 zugenommen. — 3. Auch eine, nicht bis zum Glühen gehende Hitze bewirkt Absatz des Phosphors.

4. In Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; hierbei scheint eine langsame Verbrennung des Phosphors vorauszugehen, durch welche die Temperatur bald auf den Grad steigt, bei welchem die rasche Verbrennung des Phosphors, und zugleich des Wasserstoffs möglich ist; defshalb erfolgt beim Zusammentreffen von Phosphorwasserstoffgas mit Sauerstoffgas nach DALTON in einer engen Glasröhre, deren Wandungen zu erkältend einwirken, keine rasche, sondern nur eine langsame Verbrennung, bei welcher nach THOMSON der Phosphor von 1 Maafs Phosphorwasserstoffgas 1/2 M. Sauerstoffgas absorbirt, während 1 M. reines Wasserstoffgas übrig

bleibt. Dieselbe langsame Verbrennung findet statt beim Aufbewahren dieses Gases über lufthaltigem Wasser. Das rasche Verbrennen von einzelnen Blasen des Gases erfolgt in der Luft mit röthlicher heller Flamme unter Bildung eines weifsen ringförmigen Nebels von Phosphorsäurehydrat, im Sauerstoffgas mit blendendem Lichte, und bei gröfseren Mengen mit heftiger Verpuffung. Nach Thomson, so wie nach Dalton's früherer Angabe verzehrt 1 Maafs Phosphorwasserstoffgas 1 M. Sauerstoffgas, um Wasser und phosphorige Säure, und 1,5 M. Sauerstoffgas, um Wasser und Phosphorsäure zu erzeugen; nach Dalton's neuerer Angabe werden im letzten Falle 2 M. Sauerstoffgas absorbirt.

5. Mit (3 Maafsen Thomson) Chlorgas verbrennt es bei gewöhnlicher Temperatur mit glänzend grünem Lichte und unter Verpuffung zu Salzsäure und Chlorphosphor. — 6. Iod zersetzt das Gas unter Bildung von Iodphosphor und etwas Hydriodsäure, wobei freies Wasserstoffgas übrig bleibt. Thomson. — 7. Schwefel, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, verwandelt es, bei unverändertem Umfang, in hydrothionsaures, während zugleich Schwefelphosphor gebildet wird. Thomson.

8. Quecksilber, mit dem Gase geschüttelt, entzieht ihm einen Theil des Phosphors, und wird zu Phosphorquecksilber. Vogel. — 9. Kalium und Zink entziehen beim Erhitzen dem Gase allen Phosphor, und lassen von 100 Maafsen zersetzten Phosphorwasserstoffgases nach Davy und Dalton 133, nach Gay-Lussac u. Thénard 150 M. reines Wasserstoffgas.

10. Das Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich mit vielen Verbindungen des Sauerstoffs; nämlich mit wässrigem Chlor, feuchtem Chlorkalk, schwefliger Säure, mit Stickoxydul, Stickoxyd, Salpetersäure und mit vielen schweren Metalloxyden, wie mit Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Gold-Oxyd, selbst, wenn sie in Säuren gelöst sind, wobei sich Phosphormetall und Wasser erzeugt.

Verbindungen. a. Ausgekochtes Wasser absorbirt nach Gengembre $^1/_{56}$, nach Henry $^1/_{47}$, nach Davy $^1/_{40}$, nach Dalton $^1/_8$, nach Raymond $^1/_4$ Maafs dieses Gases. Das damit

angeschwängerte Wasser ist nach Letzterem gelb, von herbem, faden, sehr unangenehmen (äufserst bittern, Thomson) Geschmack, und unangenehmen Geruch. Es röthet nicht Lackmus. In der Siedhitze verliert es das Gas in unveränderter Gestalt, und reines Wasser bleibt. Es leuchtet nicht im Finstern. Der Luft (wahrscheinlich zugleich dem Lichte) ausgesetzt, entwickelt es Wasserstoffgas unter Absetzung der rothen Phosphorsubstanz. Auch dieses Wasser bildet mit Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberoxyd und deren Salzen Phosphormetalle, welche jedoch beim salpetersauren Blei und Quecksilber nach einiger Zeit zu phosphorsauren Oxyden werden; es fällt nicht die Mangan-, Zink- und Eisensalze.

b. Mit Hydriodsäure. — Nicht mit Salzbasen.

c. Wahrscheinlich wird es vom Weingeist absorbirt.

B. Davy's Phosphorwasserstoffgas.

Wasserstoffphosphorhaltiges Gas, Gas hydrogène protophosphoré, hydrophosphoric Gas.

Bildung. Beim Erhitzen des Hydrats der phosphorigen und der Unterphosphorsäure. — Vielleicht erzeugt sich dieses Gas auch beim Einwirken wässriger Alkalien auf Phosphor, neben dem so eben betrachteten Gase.

Darstellung. Das Hydrat der phosphorigen Säure wird erhitzt. Davy. — Das *S.* 283 angegebene Gemeng aus Phosphor, Kalk und Wasser entwickelt beim Erhitzen nach einiger Zeit eine nicht mehr an der Luft sich von selbst entzündende Gasart, die man alsdann besonders auffängt, und die sich nach Gay-Lussac u. Thénard wie das Davy'sche Gas verhält.

Eigenschaften. Farblos. Spec. Gewicht *S.* 136. — Es riecht etwas weniger unangenehm, als das leicht entzündliche Gas.

Das Gas enthält nach Davy 83,3 Phosphor auf 16,7 Wasserstoff. Nach Houton Labillardière enthalten 100 M. dieses Gases 150 M. Wasserstoffgas, nach Davy und Thomson 200.

Zersetzungen. 1. Mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt, entzündet sich das Gas bei gewöhnlichem oder verstärktem Luftdruck erst bei einer Temperatur über 149°, dagegen

nach HOUTON LABILLARDIÈRE schon bei 20, wenn das Gasgemenge in einer starken mit Drath umgebenen Glasröhre über Quecksilber etwa um 2 Decimeter ausgedehnt wird. Mit Sauerstoffgas zur Entzündung gebracht, verpufft es heftig; es absorbirt nicht ganz ein doppeltes Volumen von letzterem, indem sich etwas Phosphor unverbrannt niederschlägt; bei nicht in hinlänglicher Menge vorhandenem Sauerstoffgase nimmt das Gas durch die Verpuffung an Umfang zu (in einem Versuche um $^1/_8$), indem sich reines Wasserstoffgas abscheidet. DAVY. — 2. Mit Chlorgas verpufft das Gas mit weifser Flamme. 1 Maafs desselben bildet mit 4 Maafsen Chlorgas Chlorphosphor im Max. und salzsaures Gas. DAVY. — 3. Schwefel in diesem Gase erhitzt, bildet Phosphorschwefel und Schwefelwasserstoffgas von doppeltem Umfange. DAVY. — 4. Kalium, darin erhitzt, wird zu Phosphorkalium, und das Gas wird zu reinem Wasserstoffgas von doppeltem Umfange. DAVY.

Verbindungen. a. Wasser absorbirt nach DAVY $^1/_8$ Maafs dieses Gases.

b. Auch dieses Gas ist mit Hydriodsäure vereinbar.

Anm. GROTTHUSS (*N. Gehl.* 9, 228) erhielt durch Erhitzen des Phosphors mit Kali und Weingeist auf dem Boden der Flüssigkeit einen ölartigen Körper, der beim Erkalten nicht fest wurde, und der, mit Wasser erhitzt, Phosphorwasserstoffgas entwickelte, ohne dafs das zurückbleibende Wasser Spuren von Phosphorsäure gezeigt hätte. Eine ähnliche Substanz erhält man auch beim Erhitzen des Phosphors mit wässrigem Kali. Vielleicht ist dieses Oel ein *Wasserstoffphosphor.*

Phosphor und Kohlenstoff.

Phosphorkohle? — Man erhält sie nach THOMSON, wenn man Phosphorcalcium durch Wasser zersetzt, dann den Kalk in überschüssiger Salzsäure auflöst, wo die, auf einem Filter zu sammelnde und schnell auszuwaschende Phosphorkohle zurückbleibt. — Braungelbes, weiches, geschmack- und geruchloses Pulver, nicht schmelzbar. — Enthält nach THOMSON's Versuch 38 Kohle auf 62 Phosphor, nach seiner Vermuthung 33 Kohle auf 67 Phosphor. Verändert sich unter 100° nicht in trockener Luft, entzündet sich bei der Rothglühhitze, wo der Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt und die Kohle unverbrannt zurückbleibt. Zieht aus der Luft

Wasser an, und bildet damit Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure.

Diese vermeintliche Verbindung möchte wohl blofs ein Gemenge seyn aus rother Phosphorsubstanz und aus Kohle, welche vielleicht aus etwas im Kalke übriggebliebener Kohlensäure abgeschieden war.

Phosphor-Kohlenoxydgas? — Bereitet man den Phosphor durch Destillation von Phosphorsäure mit Kohle (*S.* 269), so verdichtet sich in der Vorlage nicht sämmtlicher Phosphor, sondern ein Theil bleibt im entwickelten Gase gelöst. Dieses, durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure befreit, zeigt ungefähr dasselbe spec. Gewicht, wie die gemeine Luft, riecht unangenehm, röthet nicht Lackmus, setzt bei langem Stehen keinen Phosphor ab, leuchtet nicht beim Zutritt von Sauerstoffgas, verbrennt damit in höherer Temperatur mit geringerer Verpuffung, als Wasserstoffgas, und mit weifser Flamme, und erzeugt dabei Phosphorsäure, Kohlensäure und Wasser (welches vielleicht nur von beigemengtem Wasserstoffgas und Wasserdämpfen herrührt. Gm.). Es reducirt Gold und Silber aus ihren Auflösungen in Säuren. Trommsdorf, welcher dieses Gas zuerst unterschieden hat (*A. Tr.* 10, 1, 30), sieht es als eine Verbindung von Phosphor, Kohlenstoff und Wasserstoff an, und er nennt es *phosphorhaltiges Kohlenwasserstoffgas.* Die Annahme von Berzelius, dafs es nicht Wasserstoff, sondern Sauerstoff enthalte, ist wahrscheinlicher; überhaupt ist es vielleicht blofs als ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas zu betrachten, in dem Phosphor verdampft ist; oder als ein Gemenge von Kohlenoxydgas mit etwas Phosphorwasserstoffgas.

Phosphor-Kohlenwasserstoffgas? — Beim Kochen von Phosphor mit einer Auflösung des Kali in Weingeist entweicht ein Gas, von dem 1 Maafs $^3/_4$ M. Sauerstoffgas zum Verbrennen verbraucht, und dabei, aufser Wasser und Phosphorsäure, $^1/_8$ M. kohlensaures Gas erzeugt, woraus Grotthuss berechnet, dafs das Gas aus 20 Phosphor, 9,4 Kohlenstoff und 13 Wasserstoff bestehe. Grotthuss (*Ann. Chim.* 64, 32, auch *N. Gehl.* 5, 608; ferner *Schw.* 32, 274). Vielleicht blofs ein Gemenge von Wasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Weingeistdampf.

Phosphor und Boron.

Phosphorboron. — Phosphor, mit Boron geschmolzen, färbt sich grünlich durch die Aufnahme von ein wenig Boron.

Fernere Verbindungen des Phosphors.

A. Mit Schwefel. — B. Mit Selen. — C. Mit Iod. — D. Mit Chlor. — E. Mit Ammoniak.

F. Mit den meisten Metallen zu *Phosphormetallen*. Seine Affinität zu den Metallen ist geringer, als die des Schwefels. Man bildet die Phosphormetalle: 1. indem man Phosphor mit Metall bei einer höhern Temperatur zusammenbringt, wobei die Verbindung oft unter Feuerentwicklung erfolgt; 2. indem man reine oder kalkhaltige Phosphorsäure und Metall mit oder ohne Kohle zusammenglüht, wo ein Theil des Metalls oder die Kohle den Sauerstoff der Phosphorsäure aufnimmt; 3. durch Erhitzen einiger Metalloxyde mit Phosphor, wo sich ein Theil des Phosphors mit dem Sauerstoff, der andere mit dem Metalle des Oxyds vereinigt; 4. durch Glühen eines phosphorsauren Metalloxyds mit Kohle; 5. durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoffgas mit Metalloxyden und ihren Salzen. — Die Phosphormetalle sind fest, und fast alle spröde; zeigen meistens Metallglanz und sind undurchsichtig. — In sehr hoher Temperatur verlieren mehrere Metalle ihren Phosphor; an der Luft oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur bei einigen Phosphormetallen der Phosphor oder auch zugleich das Metall; in der Hitze findet jedesmal Verbrennung des Phosphors und bisweilen Bildung eines phosphorsauren Oxyds statt. Salpetersäure verwandelt sie in phosphorsaure Metalloxyde. Die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen zersetzen das Wasser in Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorige Säure und Metalloxyd.

G. Mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Wachs und Harzen.

Sechstes Kapitel.

Schwefel.

H. Davy zerlegende Versuche über den Schwefel. *Schw.* 1, 473; auch *Gilb.* 35, 278.

Gay-Lussac u. Thénard Prüfung dieser Versuche Davy's. *Recherch.* 1, 187; auch *Ann. Chim.* 73, 229; auch *Schw.* 1, 488; auch *Gilb.* 35, 292.

H. Davy neue Untersuchungen über den Schwefel und Phosphor. *Schw.* 1, 484; auch *Gilb.* 36, 184.
Davy über einige Verbindungen des Phosphors und Schwefels. *Schw.* 7, 494; auch *Gilb.* 46, 273.
Gay-Lussac sur les sulfites sulfurés. *Ann. Chim.* 85, 199.
Herschel sur l'acide hyposulfureux et sur ses combinaisons. *Ann. Chim. Phys.* 14, 353; aus *Edinb. Philos. J.* 1, 396 u. 2, 154.
Fourcroy u. Vauquelin über die schweflige Säure und ihre Verbindungen. *Ann. Chim.* 24, 229; auch *Crell Ann.* 1800, 2, 299 u. 388 (das Ende fehlt hier).
Bussy sur l'acide sulfureux anhydre. *J. Pharm.* 10, 202; auch *Ann. Chim. Phys.* 26, 63; auch *Schw.* 41, 451; *Pogg.* 1, 237; *Kastn. Arch.* 2, 127 u. 241; *Mag. Pharm.* 7, 160; *Berl. Jahrb.* 26, 2, 45 (!).
Welter et Gay-Lussac sur l'acide hyposulfurique. *Ann. Chim. Phys.* 10, 312; auch *Schw.* 29, 182; auch *Gilb.* 65, 252.
Klaproth über das Bestandtheilverhältnifs der Schwefelsäure. *A. Gehl.* 5, 509.
F. C. Vogel Versuche über die rauchende Schwefelsäure. *Schw.* 4, 121.
Bussy sur l'acide sulfurique de Saxe. *J. Pharm.* 10, 368; auch *Ann. Chim. Phys.* 26, 411; auch *Mag. Pharm.* 8, 69; auch *N. Tr.* 9, 2, 65.
Clement u. Desormes Theorie der Bereitung der Schwefelsäure. *Ann. Chim.* 59, 329; auch *N. Gehl.* 4, 456.
Gay-Lussac über die Zersetzung der schwefelsauren Verbindungen durch die Wärme. *Mem. d'Arceuil* 1, 215; auch *N. Gehl.* 4, 465; auch *Gilb.* 27, 86.
Scheele de aëre sulphuris foetido. *Opusc.* 1, 132.
Berthollet über das schwefelhaltige Wasserstoffgas. *Scher. J.* 1, 367.
Fourcroy über die Bildung und die Eigenschaften der Schwefelleberluft. *Crell Ann.* 1793, 2, 64.
A. Vogel sur la décomposition mutuelle des acides et du gas hydrogène sulfuré. *J. Phys.* 82, 329.
Bischof über die Niederschläge durch Schwefelwasserstoff. *Schw.* 39, 38.
Thénard über die Schwefelwasserstoffalkalien. *Ann. Chim.* 83, 132; auch *Gilb.* 44, 94.
Gay-Lussac über die Einwirkung der Metalloxyde auf die Schwefelwasserstoffalkalien. *Ann. Chim.* 78, 86; auch *Gilb.* 41, 328; auch *Schw.* 24, 234.
— über das Niederschlagen der Metalle durch Schwefelwasserstoffgas. *Ann. Chim.* 80, 205; auch *Gilb.* 42, 272.

Ueber den Schwefelkohlenstoff: Lampadius. *A. Gehl.* 2, 192. — Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 42, 121; auch *Scher. J.* 10, 512; auch *Gilb.* 13, 73. — Am. Berthollet. *Gilb.* 28, 427. — Vauquelin u. Robiquet. *Ann. Chim.* 61, 145; auch *N. Gehl.* 4, 12; auch *Gilb.* 28, 453. — Cluzel. *Ann. Chim.* 84, 72. — Berthollet, Thénard u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 83, 252; auch *Schw.* 9, 301. — Berzelius u. Marcet. *Schw.* 9, 284; auch *Gilb.* 48, 135. — Berzelius. *Gilb.* 48, 177.

Zeise über die Xanthogensäure. *Schw.* 36, 1; 43, 160.
— über die Wirkungen zwischen Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Weingeist. *Schw.* 41, 98 u. 170.
Faraday über den Schwefelphosphor. *Ann. Chim. Phys.* 7, 71.
Deimann, Troostwyk, Nieuwland, Bondt u. Lauwerenburgh über die Entzündung des Schwefels mit Metallen. *Crell Ann.* 1793, 2, 383.
Vauquelin sur la combinaison du soufre avec les alcalis. *Ann. Chim. Phys.* 6, 5; auch *N. Tr.* 2, 2, 270.

Gay-Lussac sur les sulfures alcalins. *Ann. Chim. Phys.* 6, 321; auch *N. Tr.* 3, 1, 195.
Berzelius über die Schwefelalkalien. *Schw.* 34, 1.
Berthier sur les sulfures, qui proviennent de la reduction de quelques sulfates par le charbon. *Ann. Chim. Phys.* 22, 225; auch *N. Tr.* 9, 1, 66.
Arfvedson über die Zersetzung schwefelsaurer Metallsalze durch Wasserstoffgas. *Pogg.* 1, 49; auch *N. Tr.* 10, 2, 144.
Gay-Lussac sur quelques sulfures. *Ann. Chim. Phys.* 30, 24.

Synonyme. Soufre, Sulphur.

Geschichte. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Die Schwefelsäure war vielleicht schon den Arabern bekannt, jedoch erwähnt Basilius Valentinus zuerst ihrer Bereitung aus Eisenvitriol; seit 1720 kam zuerst in England ihre Bereitung durch Verbrennen des Schwefels in Gebrauch. Die beim Erhitzen des rauchenden Vitriolöls übergehende weifse Materie, die man schon lange als *Eisöl* oder *Oleum glaciale Vitrioli* kannte, hielt Dollfuss (*Crell Ann.* 1785, 1, 438) und Fourcroy (*Crell Ann.* 1791, 1, 363) für eine mit schwefliger Säure verbundene concentrirte, Winterl für eine mit überschüssigem Sauerstoff verbundene, F. C. Vogel für eine sehr entwässerte, mit einem unwägbaren begeistigenden Principe verbundene Schwefelsäure; allein gerade Vogel's Versuche, so wie Döbereiner's (*Schw.* 13, 476), C. G. Gmelin's (*Schw.* 27, 439), Ure's (*Quart. J. of Sc.* 19, 62) und Bussy's (*J. Pharm.* 10, 368) bestätigten die schon von Scheele (*Opusc.* 2, 284) und Guyton-Morveau (*in seinen Grundsätzen über die sauren Salze* 1, 179) vorgetragene und jetzt fast allgemeine Ansicht, dafs dieses Eisöl als wasserfreie Schwefelsäure zu betrachten sey. — Die verhältnifsweise Zusammensetzung der Schwefelsäure erforschten vorzüglich Richter, Klaproth, Bucholz und Berzelius. — Die schon lange beim Verbrennen des Schwefels beobachtete schweflige Säure wurde zuerst von Stahl genauer untersucht; 1771 von Scheele; 1774 von Priestley, der sie zuerst über Quecksilber als Gas auffing; 1782 u. 1789 von Berthollet, und 1797 von Fourcroy u. Vauquelin, welche viele schwefligsaure Salze kennen lehrten. — Die unterschwefligsauren Verbindungen wurden zuerst von Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 286), dann von Gay-Lussac und Herschel untersucht. — Welter und Gay-Lussac entdeckten die Unterschwefelsäure.

Die hydrothionige Säure entdeckte Scheele. — Die Hydrothionsäure wurde zwar schon von Rouelle d. J. bemerkt, jedoch von Scheele genauer, auch ihrer Zusammensetzung nach, untersucht; nach ihm beschäftigten sich besonders Bergman, Kirwan, Berthollet, Proust, Thénard, Gay-Lussac, Berzelius und Davy mit ihren Verhältnissen.

Der 1796 von LAMPADIUS entdeckte Schwefelkohlenstoff wurde von ihm und von AM. BERTHOLLET für eine Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, von CLUZEL für eine Verbindung des Schwefels mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erklärt, allein die Versuche von C. L. BERTHOLLET, THÉNARD u. VAUQUELIN, und von BERZELIUS u. MARCET bestätigten die schon von CLEMENT u. DESORMES angegebene Zusammensetzung aus Schwefel und Kohlenstoff. — Die bei Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Weingeist und Alkalien sich erzeugende Xanthonsäure entdeckte und untersuchte ZEISE.

Den Schwefelphosphor untersuchten vorzüglich MARGGRAF, PELLETIER und FARADAY.

Die bei der Verbindung des Schwefels mit den Metallen häufig erfolgende Feuerentwicklung war zwar schon von SCHEELE bemerkt; DEIMANN, v. TROOSTWYK, NIEUWLAND, BONDT u. LAUWERENBURGH zeigten jedoch zuerst, dafs diese Feuerentwicklung auch bei abgehaltener Luft erfolge. Die Natur der Schwefellebern wurde vorzüglich von VAUQUELIN, GAY-LUSSAC und BERZELIUS aufgehellt. Letzterer erforschte aufserdem am genausten die übrigen Schwefelmetalle und ihr Verhältnifs untereinander und zu den Schwefellebern.

Vorkommen. 1. Gediegen. 2. Als schweflige Säure. 3. Als Schwefelsäure. 4. Als Hydrothionsäure. 5. In den Schwefelmetallen. 6. In einigen organischen Verbindungen.

Darstellung. 1. Man trennt den gediegenen Schwefel durch Destillation von beigemengter Erde. — 2. Aus Schwefelkies oder Kupferkies entwickelt man einen Theil des Schwefels durch Temperaturerhöhung, und zwar: a. in Rösthaufen; b. in Röstöfen; c. in Schwefeltreiböfen.

Reinigung. 1. Durch Schmelzen und Abgiefsen vom gebildeten Bodensatze. — 2. Durch Destillation in den Schwefelläuteröfen. Der nach 1. u. 2. gereinigte Schwefel wird in *Schwefelbrode* oder in *Stangenschwefel* geformt. — 3. Durch Sublimation, indem der verdampfende Schwefel in eine kalte Kammer geleitet wird. Die so erzeugten *Schwefelblumen* sind durch Auswaschen mit Wasser von anhängender schwefliger Säure und Schwefelsäure zu befreien. — Aller nach 1, 2 und 3 gereinigter Schwefel kann Arsenik, Selen und bituminose Theile enthalten. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 25, 50). Durch wiederholte theilweise Destillation, wobei diese Stoffe vorzugsweise zurückbleiben, wird er immer reiner.

Eigenschaften. Xsystem 2 u. 2gliedrig. Hauptform: spitzes rhombisches Oktaeder (*fig.* 31 bis 34 u. a.); stumpfer Winkel der Basis 102° 40′; a || a′ = 107° 18′ 40″; a || a² = 143° 7′ 48″; spaltbar nach den Flächen a. Haüy. Auf diese Weise kömmt der Schwefel natürlich krystallisirt vor, und er krystallisirt auch so aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff. Läfst man dagegen geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, und giefst den noch flüssigen Theil vom krystallisirten ab, so erhält man anfangs oft durchsichtige, dann aber undurchsichtig werdende, schiefe rhombische Säulen, welche nach Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* 24, 265) dem 2 u. 1gliedrigen Systeme angehören (*fig.* 74 u. a.); u || u′ = 90° 32′; p || Kante zwischen u u. u′ = 95° 46′. Kupffer (*Pogg.* 2, 423) sucht diese zweierlei Formen des Schwefels mit einander zu reimen. vgl. auch Bernhardi (*N. Tr.* 9, 2, 23).

Spec. Gewicht des gediegenen 2,033 Brisson, des Stangenschwefels 1,990 Brisson, der Schwefelblumen bei 4° C. im luftleeren Raume 2,086 Le Royer u. Dumas. Sehr spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen mit der Hand durch Erzeugung von Rissen. Blafsgrünlichgelb, beim jedesmaligen Erwärmen pomeranzengelb. Durchsichtig oder durchscheinend. Lichtbrechende Kraft zu der des Wassers nach Wollaston = 0,204 : 0,1336.

Der Schwefel schmilzt bei 100 bis 104½° Berzelius, bei 108 bis 9° Dalton, zu einer gelben durchsichtigen ölartigen Flüssigkeit. Bis zu 144° erhitzt, wird er braun und dickflüssig, nimmt aber bei gelindem Abkühlen seine vorige Flüssigkeit wieder an; läfst man ihn jedoch längere Zeit in dieser Temperatur, und giefst ihn dann in Wasser, so bleibt er lange weich, bleibt auch nach dem Festwerden braun, wenigstens lange Zeit, und hat nach Thomson ein spec. Gew. von 2,325, nach Osann nur von 2,027 *). Bei noch stärkerem Erhitzen wird der Schwefel wieder dünnflüssiger, und

*) Fourcroy und Thomson hielten diesen veränderten Schwefel für wenig oxydirten Schwefel, und Letzterer bestimmte seinen Sauerstoffgehalt auf 2,4 Procent. Doch zeigt sich diese Veränderung des Schwefels nach Irvine und Davy auch bei abgehaltenem Zutritt der Luft. Die braune Färbung kann auch von dem beigemischten, durch die Hitze veränderten Bergpech herrühren.

er siedet nach DAVY bei 293°, wobei er sich in einen pomeranzenfarbenen Dampf verwandelt, der sich an kältere Körper in feinen krystallinischen Theilen anlegt. — Er leitet nicht die Elektricität; wird durch Reiben mit andern Körpern stark elektrisch. — Geruchlos, aufser beim Reiben; von nur sehr schwachem, eigenthümlichen Geschmack.

Wird der Schwefel aus einer wässerigen Flüssigkeit in der Kälte abgeschieden, so fällt er als ein sehr zartes, schmutziggelblichweifses Pulver, als *Schwefelmilch, Lac sulphuris,* nieder, welche man vorzüglich nach THOMSON's Versuchen als ein *Hydrat des Schwefels* angesehen hat. Allein die Versuche von BUCHOLZ (*Taschenb.* 1808, 135), von BISCHOF (*Schw.* 43, 392), so wie meine eigenen beweisen die Abwesenheit des Wassers, und berechtigen uns, mit BERZELIUS (*dessen Lehrbuch* 1825, 1, 216) anzunehmen, dafs die Schwefelmilch sehr fein zertheilter Schwefel ist, dem häufig etwas hydrothionige Säure und oft auch kohlige Theile beigemischt sind.

Verbindungen des Schwefels.

Schwefel und Sauerstoff.

Die Affinität des Schwefels zum Sauerstoff ist geringer, als die sämmtlicher bis jetzt betrachteten einfachen Stoffe.

A. Unterschweflige Säure.

Schwefeloxyd, geschwefelte schweflige Säure, Acide hyposulfureux.

Erzeugt sich in Verbindung mit Salzbasen: 1. Wenn man einige Metalle, wie Zink, in wässriger schwefliger Säure löst, wo sich das Metall durch 1 M.G. Sauerstoff, das es 2 M.Gewichten Säure entzieht, in Oxyd verwandelt. — 2. Wenn man ein wässriges schwefligsaures Salz mit Schwefel kocht, der reichlich gelöst wird. — 3. Wenn man ein wässeriges schwefligsaures Alkali mit einer nicht zu grofsen Menge von Hydrothionsäure oder einem hydrothionsauren Alkali zusammenbringt, wobei ein Theil des in der schwefligen Säure enthaltenen Sauerstoffs theils mit dem Wasserstoff, theils mit dem Schwefel der Hydrothionsäure in Verbindung tritt. — 4. Wenn man ein hydrothionsaures Salz mit schwefliger

Säure mischt. VAUQUELIN. — 5. Wenn man Schwefel mit einem wässrigen Alkali kocht, wo sich zugleich hydrothionige Säure erzeugt.

		M.G.		oder:	M.G.		oder:		M.G.	
Schwefel	1	16	66,67	2	32	66,67	Schwefel	1	16	33,33
Sauerstoff	1	8	33,33	2	16	33,33	Schweflige Säure	1	32	66,67
Unterschweflige S.	1	24	100,00	1	48	100,00	Unterschweflige S.	1	48	100,00

Man kennt diese Säure wegen ihrer Neigung, durch ungleiche Vertheilung des Sauerstoffs, in schweflige Säure einerseits und Schwefel andrerseits zu zerfallen, noch nicht für sich, wenn es nicht die *S.* 303 Anmerkung beschriebene Flüssigkeit ist. Zersetzt man ein unterschwefligsaures in Wasser gelöstes Alkali durch eine stärkere Säure, so erhält die Flüssigkeit nach HERSCHEL einen sauren, herben und sehr bittern Geschmack, und die Eigenschaft, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd Schwefelmetalle zu fällen, nicht aber auf die Salze des Zinks, Eisens und Kupfers einzuwirken, allein in wenigen Augenblicken fällt die Hälfte des Schwefels nieder, und die andere Hälfte bleibt mit sämmtlichem Sauerstoff zu schwefliger Säure verbunden in der Flüssigkeit. Diese Zersetzung könnte daher rühren, dafs die Affinität des Wassers zur schwefligen Säure viel gröfser ist, als zur unterschwefligen. Allein auch wenn man unterschwefligsauren Strontian durch salzsaures Gas oder durch, mit salzsaurem Gas gesättigten, Weingeist zersetzt (wobei sich nur ein wenig Wasser aus dem Sauerstoff des Strontians und dem Wasserstoff der Salzsäure erzeugen kann), erfolgt nach GAY-LUSSAC die Zersetzung der sich abscheidenden Säure in schweflige Säure und in Schwefel.

Die unterschweflige Säure bildet mit den Salzbasen die *unterschwefligsauren Salze*, *Schwefeloxydsalze*, *Hyposulfites*, *Sulfites sulfurés*. In diesen Salzen sind mit 1 M.G. Salzbasis bald 24, bald 48 Theile der Säure vereinigt. Erstere Salze scheinen aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen, und sich dadurch erst in schweflig-, dann in schwefel-saure Salze zu verwandeln. Letztere, die doppeltsauren, ziehen nach GAY-LUSSAC aus der Luft keinen Sauerstoff an, und verwandeln sich, durch Salpetersäure oxydirt, in doppelt-schwefelsaure Salze. Stärkere Säuren, auch die schweflige, scheiden aus den unterschwefligsauren Salzen die Säure ab, die dann in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Alle unterschwefligsaure Salze scheinen in Wasser löslich zu seyn; ihre Lösung giebt

mit Bleisalzen einen weifsen Niederschlag, der unverändert bleibt; mit Kupfersalzen einen gelbgrünen, der nach einiger Zeit rothbraun wird; mit Silbersalzen einen weifsen Niederschlag, der schnell (durch Bildung von schwefligsaurem Silberoxyd und Schwefelsilber) dunkelrothbraun wird. Herschel, Pfaff (*Schw.* 44, 490).

B. Schweflige Säure.

Unvollkommene Schwefelsäure, flüchtige, phlogistisirte Vitriolsäure, Acide sulfureux, Acidum sulphurosum, Acidum Vitrioli phlogisticatum; und, sofern sie als Gas erscheint: Schwefligsaures, schwefelsaures Gas, vitriolsaure Luft, Gas acide sulfureux, Gas acidum sulphurosum, u. s. w.

Vorkommen. Bei Vulkanen, sowohl als Gas, als auch in Quellen.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Schwefels. Der Schwefel entzündet sich bei 260° bis 294°, und brennt in der Luft mit blauer, im Sauerstoffgas mit blendender violetter Flamme. An die Stelle des verzehrten Sauerstoffgases tritt schwefligsaures Gas, fast ganz von demselben Umfang. Davy. — 2. Beim Erhitzen des Schwefels mit den Oxyden des Mangans, Zinks, Blei's, Quecksilbers und anderer Metalle. — 3. Beim Zusammenbringen des Chlorschwefels mit Wasser. — 4. Bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure durch Wasser. — 5. Bei der Zersetzung der Unterschwefelsäure durch Erhitzen. — 6. Beim Erhitzen der concentrirten Schwefelsäure mit vielen Metallen, Kohle und organischen Stoffen.

Darstellung. 1. Man erhitzt 1 Vitriolöl mit $^1/_3$ Kupfer oder 1 Quecksilber, so lange bis die Masse fest ist. — 2. Man erhitzt 100 Braunstein mit 12 bis 14 Schwefel, Berthier. — 3. Man erhitzt Vitriolöl mit Kohle, Sägespänen u. s. f. — Hier tritt Verunreinigung mit Kohlensäure ein. — 4. Man verbrennt Schwefel in der gemeinen Luft. — Hier bleibt die schweflige Säure mit viel Stickgas gemengt. Gewöhnlich fängt man die Säure in Gasgestalt über Quecksilber auf. Um sie im tropfbaren Zustande zu erhalten, verfährt man entweder nach Faraday's Weise (*S.* 144), oder man prefst nach Fa-

radar das Gas in einer luftleeren und abgekühlten Röhre durch einen Druck von 3 bis 5 Atmosphären zusammen, oder man leitet nach Bussy das nach 1 oder 2 erhaltene Gas, um es vom Wasser zu befreien, zuerst durch ein mit Eis umgebenes Gefäfs, dann durch eine lange mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, dann in eine kleine Flasche, welche mit einer Kältemischung aus 2 Eis und 1 Kochsalz umgeben ist, aus welcher eine Schenkelröhre das nicht verdichtete Gas unter Quecksilber leiten kann. — Aufbewahrung in fest verschlossenen Gefäfsen unter 0°.

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande, in welchem es zuerst Monge u. Clouet dargestellt haben: Farblose, durchsichtige, sehr dünne Flüssigkeit; von 1,42 Faraday, 1,45 Bussy spec. Gew.; von einer lichtbrechenden Kraft, der des Wassers gleichkommend. Gesteht noch nicht bei — 17,8° C. Faraday, krystallisirt jedoch in einer stärkern Kälte, die man hervorbringt, indem man die flüssige Säure unter der exantibeln Glocke einer Luftpumpe sich vergasen läfst, zu einer weifsen flockigen Masse, Bussy. Siedet bei gewöhnlichem Luftdrucke bei — 10°; erzeugt bei seiner Verwandlung in Gas heftige Erkältung, und kühlt dadurch sich selbst bald unter ihren Siedpunct ab, so dafs jetzt die Vergasung langsamer erfolgt.

Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases S. 124, 136 u. 139. Das Gas ist farblos; nicht brennbar; nicht zum Unterhalten des Verbrennens tauglich; von stechendem, erstickenden Geruch; vollkommen unathembar; Lackmus röthend, mehrere Pflanzenfarben entfärbend.

		M.G.		Berzelius	Thomson	Clem. u. Desorm.		Maafs	sp.G.
Schwefel	1	16	50	49,968	53	59	Schwefeldampf?	1	1,1093
Sauerstoff	2	16	50	50,032	47	41	Sauerstoffgas	1	1,1093
Schweflige S.	1	32	100	100,000	100	100	Schwefligs. Gas	1	2,2186

Zersetzungen. 1. Nach Priestley und Berthollet zerfällt sie, durch eine glühende Röhre geleitet, in Schwefel und in Schwefelsäure; nach Fourcroy u. Vauquelin nicht.

— Ohne Zweifel war im erstern Falle Wasser zugegen. — 2. Wasserstoffgas, mit schwefligsaurem Gas durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Wasser unter Abscheidung des Schwefels; in einer Röhre glühende Kohle erzeugt mit darüber geleitetem schwefligsauren Gas Kohlensäure und Schwefel; gelind erhitzter Phosphor bewirkt nach Fourcroy u. Vauquelin keine Zersetzung. — 3. Mit Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich das schwefligsaure Gas bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Schwefelphosphor; desgleichen mit hydrothionsaurem Gas in Wasser und Schwefel. — 4. Erhitzte Metalle verwandeln sich im schwefligsauren Gase, zum Theil unter Feuerentwicklung, in Metalloxyde und Schwefelmetalle. — 5. Manche Metalle, wie Zink, Zinn, Eisen, verwandeln die wässrige schweflige Säure durch Entziehung ihres zweiten Mischungsgewichts Sauerstoff in unterschweflige Säure.

Verbindungen. a. Mit Wasser erzeugt die schweflige Säure die *wässrige schweflige Säure, Spiritus Sulphuris per Campanam.* — Giefst man die tropfbar-flüssige schweflige Säure behutsam zu Wasser, so setzt sie sich als eine besondere Schicht unter dasselbe; taucht man dann einen Stab ein, so erfolgt durch die Wärmeentwicklung, die bei der Verbindung zwischen Wasser und Säure statt findet, heftiges Aufkochen durch Gasbildung. Bussy. Auch mit einem Stück Eis geräth die schweflige Säure augenblicklich ins Kochen. Faraday. Vom Gase absorbirt das Wasser nach Fourcroy u. Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 307) bei 5° $^1/_7$ seines Gewichts, und sein spec. Gewicht ist alsdann 1,020; nach Priestley bei der gewöhnlichen Temperatur nur $^1/_{25}$ seines Gewichts; nach Thomson bei 16° $^1/_{11}$ seines Gewichts oder 33mal sein Volumen, und erhält ein spec. Gewicht von 1,0513; nach Davy 30-, nach Dalton 20mal, nach Th. Saussure bei 18° 44mal sein Volumen; das spec. Gewicht des mit schwefliger Säure gesättigten Wassers ist nach Berthollet 1,040. — Die Verbindung erfolgt unter schwacher Wärmeentwicklung; Eis schmilzt bald in diesem Gase.

Die Flüssigkeit ist farblos, vom Geruch des brennenden

Schwefels, und von saurem, trocknenden Geschmack. — Beim Gefrieren des Wassers, welches einige Grade unter 0 erfolgt, entweicht das Gas nicht, beim Kochen nur zum Theil, wenn dies nicht sehr lange fortgesetzt wird; an der Luft entweicht ein Theil des Gases, während der andere, in Schwefelsäure verwandelt, zurückbleibt.

b. Die *schwefligsauren Salze, Sulfites,* welche aus der Verbindung der schwefligen Säure mit den salzfähigen Grundlagen entspringen, erhält man durch Hindurchtreiben des schwefligsauren Gases durch die in Wasser aufgelösten oder vertheilten reinen oder kohlensauren Basen. — Sie sind geruchlos, und zeigen, wenn sie in Wasser löslich sind, einen scharfen lebhaften Geschmack. — Im Feuer zerfallen die schwefligsauren feuerfesten Alkalien und die schwefligsaure Bittererde in Schwefel und in zurückbleibendes schwefelsaures Salz mit Ueberschufs der Basis; bei den meisten übrigen schwefligsauren Salzen entweicht die Säure, und es bleibt Oxyd oder Metall; beim Blei bildet sich jedoch Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd. Die meisten schwefligsauren Metalloxyde, mit Kohle, Wasserstoff, Kalium, Natrium, Eisen, Zink, Zinn, Mangan oder Antimon erhitzt, werden zu Schwefelmetallen, indem diese Stoffe sowohl der schwefligen Säure, als dem Metalloxyd den Sauerstoff entziehen. — Kocht man ihre Auflösung mit Schwefel, so werden sie unter Aufnahme desselben zu unterschwefligsauren Salzen; dieselbe Veränderung findet statt durch Hinzufügen von wenig Hydrothionsäure, oder hydrothionsauren Salzen, welche blofs in dem Falle die Fällung von einem Theil des Schwefels veranlassen, wenn sie im Ueberschufs zugesetzt werden. — An der Luft, besonders in feuchtem Zustande, in Salpetergas, salpetriger und Salpetersäure, in wässrigem Chlor und in Berührung mit einigen Metalloxyden verwandeln sie sich durch Anziehung von Sauerstoff in schwefelsaure Salze, und zwar mit unveränderter Neutralität. — Sie werden nicht durch Kohlen- und Boraxsäure zersetzt, aber durch phosphorige Säure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Schwefelsäure u. s. w.,

und zwar, wenn nicht sehr viel Wasser vorhanden ist, mit Aufbrausen und Entwicklung des schwefligsauren Gases.

Unter den einfach-schwefligsauren Salzen ist bloſs das Ammoniak-, Kali-, Natron- und Lithonsalz in Wasser auflöslich; in Weingeist sind sie fast alle unauflöslich; die sauren schwefligsauren Salze lösen sich sämmtlich in Wasser auf.

c. Weingeist und einige andere organische Flüssigkeiten verschlucken das schwefligsaure Gas.

C. *Unterschwefelsäure.*

Acide hyposulfurique.

Bildung. Beim Zusammenbringen der wässrigen schwefligen Säure mit Braunstein, welcher, wenn es Manganhyperoxydul ist, an die schweflige Säure ½ M.G. Sauerstoff abtritt, und sich dadurch in Manganoxydul verwandelt, das sich in der gebildeten Unterschwefelsäure auflöst (nicht mit braunem Blei- oder mit Baryumhyperoxyd), auch, wie es scheint, beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit mehreren organischen Stoffen, wie mit Weingeist.

Noch nicht in reiner Gestalt bekannt.

	M.G.			oder:	M.G.		
Schwefel	2	32	44,44	Schweflige Säure	1	32	44,44
Sauerstoff	5	40	55,56	Schwefelsäure	1	40	55,56
Unterschwefelsäure	1	72	100,00	Unterschwefelsäure	1	72	100,00

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. *Unterschwefelsäurehydrat.* — Man leitet schwefligsaures Gas durch in Wasser vertheiltes Braunsteinpulver (es wird Manganhyperoxydulhydrat seyn müſsen), wo sich schwefelsaures (dieser wohl nur bei Gegenwart von Manganhyperoxyd) und unterschwefelsaures Manganoxydul erzeugt; schlägt durch überschüssiges Barytwasser das Manganoxydul und die Schwefelsäure nieder; filtrirt, scheidet den überschüssigen Baryt durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas und nachheriges Kochen ab; reinigt den unterschwefelsauren Baryt durch Abdampfen und Krystallisiren; löst die Krystalle in Wasser; schlägt aus der Auflösung den Baryt durch, im genau entsprechenden Verhältnisse zugefügte, Schwefelsäure

nieder, und dampft endlich das Filtrat zuerst durch Erwärmen, dann im luftleeren Raume mittelst Schwefelsäure bis zu 1,347 spec. Gewicht ab. Diese Verbindung scheint sich nicht zu bilden, wenn schwefligsaures Gas durch erkältetes Vitriolöl geleitet wird; es entsteht hierbei nach FOURCROY u. VAUQUELIN eine gefrorne Masse, welche beim Aufthauen das schwefligsaure Gas entweichen läfst. Schüttelt man in der Kälte Vitriolöl mit tropfbarer wasserfreier schwefliger Säure, so mischt sich letztere nur in geringer Menge dem Vitriolöl bei, und ertheilt ihm geringeres specifisches Gewicht und den Geruch nach schwefliger Säure; der gröfste Theil derselben erhebt sich als eine besondere Schicht über das Vitriolöl. BUSSY.

Das Hydrat der Unterschwefelsäure ist geruchlos, und schmeckt stark sauer. — Es zersetzt sich beim weitern Abdampfen im luftleeren Raume oder durch Erwärmung bis zu 100° in entweichende schweflige und in zurückbleibende Schwefelsäure. Es oxydirt sich in der Kälte nicht durch concentrirte Salpetersäure, wässriges Chlor und schwefelsaures Manganoxyd. Es löst das Zink, ohne hierbei eine Zersetzung zu erleiden, unter Wasserstoffgasentwicklung auf. GAY-LUSSAC.

β. Die Säure ist mit gröfsern Mengen Wassers mischbar.

b. Die aus ihrer Verbindung mit den Salzbasen entspringenden *unterschwefelsauren Salze, Hyposulfates,* enthalten im neutralen Zustande 2 M.G. Schwefel auf 5 M.G. Sauerstoff, also eben so viel Schwefel, wie die meisten unterschwefligsauren, und doppelt soviel, als die einfach-schweflig- und schwefelsauren Salze; daher entwickeln sie beim Erhitzen 1 M.G. schwefligsaures Gas, und werden dadurch zu einfach-schwefelsauren Salzen. Schwefelsäure entwickelt aus ihnen in der Hitze schweflige Säure, in der Kälte scheidet sie die unzersetzte Unterschwefelsäure ab. Sie scheinen sämmtlich in Wasser löslich zu seyn; diese Auflösung oxydirt sich an der Luft nicht, oder langsam. GAY-LUSSAC.

D. Schwefelsäure.

Vitriolsäure, vollkommene Schwefelsäure, Acide sulfurique, Acide vitriolique, Acidum sulphuricum, Acidum vitriolicum. — Findet sich

mit Wasser verbunden wohl nur in einigen vulcanischen Quellen; aufserdem aber in grofser Menge in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, mit Bittererde, Alaunerde, Uran-Oxydul u. -Oxyd, Kobalt-, Zink- und Blei-Oxyd, Eisen-Oxydul u. -Oxyd, und mit Kupferoxyd im unorganischen und organischen Reiche.

Bildung. 1. Aus Schwefel. a. Nach JOHN (*Schw.* 14,417) ziehen feuchte Schwefelblumen aus der Luft Sauerstoff an, und erzeugen nach einigen Wochen etwas Schwefelsäure. b. Durch wässriges Chlor und durch erhitzte Salpetersäure und Salpetersalzsäure wird der Schwefel langsam in Schwefelsäure umgeändert. — 2. Aus schwefliger Säure. a. Das trockene schwefligsaure Gas bleibt, mit trocknem Sauerstoffgas gemengt, unverändert; bei Gegenwart von Wasser erfolgt allmälige Verbindung zu wässeriger Schwefelsäure. b. Schwefligsaures Gas, mit Sauerstoffgas, Salpetergas und Wasserdampf in Berührung, verwandelt sich schnell in Schwefelsäure, die mit der untersalpetrigen und mit dem Wasser in Verbindung tritt. (Hierauf beruht die Darstellung des englischen Vitriolöls). c. In Berührung mit Salpetersäure, wässrigem Chlor und mit Hyperoxyden des Wasserstoffs und verschiedener Metalle wird die schweflige Säure zu Schwefelsäure, die sich in letzterem Falle mit dem bis zum salzfähigen Zustand reducirten Metalloxyd vereinigt. — 3. Aus Unterschwefelsäure. a. Durch Erhitzen derselben. b. Durch ihre Behandlung mit Salpetersäure. — 4. Aus Schwefelmetallen. Mehrere derselben, im feuchten oder erhitzten Zustande der Luft dargeboten, verwandeln sich in schwefelsaure Metalloxyde. — 5. Aus unterschwefligsauren Salzen, welche, durch Salpetersäure oxydirt, in schwefelsaure Salze verwandelt werden. — 6. Aus schwefligsauren Salzen. Diese ziehen sowohl aus der Luft Sauerstoff an, wenn sie feucht sind, als auch aus Salpetersäure und wässrigem Chlor, und werden dadurch zu schwefelsauren.

Darstellung. 1. Man erhitzt rauchendes Vitriolöl in einer Retorte, an deren Hals eine, mit Eis umgebene, ganz trockene Vorlage (jedoch ohne allen Kitt oder Papier) dicht

anschliefst. Das zuerst Uebergehende ist wasserfreie Schwefelsäure; später kömmt wasserhaltige, daher mufs die Vorlage nach einiger Zeit abgenommen werden. — 2. Man dampft das Gemisch aus 3 geglühtem Glaubersalz und 2 englischem Vitriolöl in einem Tiegel bis zum anfangenden Glühen und Aufhören des Kochens ab, zerschlägt das erkaltete doppelt-schwefelsaure Natron, und glüht es in einer mit Vorlage versehenen Porcellanretorte, wobei das zweite M.G. Schwefelsäure übergeht. BERZELIUS.

Eigenschaften. Feine, federartig und sternförmig zusammengehäufte weifse undurchsichtige Nadeln. Zähe, schwer zu zerschneiden, VOGEL. Spec. Gewicht bei 13° = 1,9546, MORVEAU; im geschmolzenen Zustande bei 20° = 1,97, BUSSY. Schmilzt erst über + 12 bis 19°, VOGEL, bei 25 oder etwas darunter, BUSSY, zu einer Flüssigkeit, die nach BUSSY dünner ist, als gewöhnliches Vitriolöl, und wohl im reinen Zustande farblos ist, doch gewöhnlich, wahrscheinlich durch etwas, als Staub beigemischte und zersetzte organische Materie, braun erscheint. Verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in einen farblosen Dampf. — Erzeugt an der Luft einen starken, erstickenden Nebel, läfst sich einige Zeit zwischen den trockenen Fingern halten, erregt aber dann in ihnen eine eindringende Empfindung. F. C. VOGEL. Zischt heftig mit Wasser. Verkohlt schnell Holz, Papier und viele andere organische Körper. Sehr ätzend und giftig, schmeckt bei Verdünnung mit Wasser stark sauer, und röthet Lackmus, während die trockene Säure trockenes Lackmuspapier nicht röthet. Giebt mit wässerigem salzsauren Baryt einen Niederschlag, der in Salzsäure nicht löslich ist*).

*) VOGEL fand die trockene Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen mit Schwefel verbindbar zu einer braunen, grünen und schön blauen Materie, von denen die erste am meisten, die letzte am wenigsten Schwefel enthält. Die grüne Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, die beiden übrigen sind flüssig. In der Hitze entwickeln sie schweflige Säure, bisweilen etwas wasserfreie Schwefelsäure, und es bleibt Vitriolöl (also mufs bereits etwas Wasser hinzugetreten gewesen seyn), mit Schwefel bei der grünen, ohne Schwefel bei der blauen Verbindung zurück. In

	M.G.			Berzelius	Richter	Klaproth	Bucholz
Schwefel	1	16	40	40,14	42,05	42,3	42,5
Sauerstoff	3	24	60	59,86	57,95	57,7	57,5
Schwefelsäure	1	40	100	100,00	100,00	100,0	100,0

	Maafs	sp. G.		Maafs	sp. G.
Schwefeldampf?	1	1,1093	Schwefligsaures Gas	1	2,2186
Sauerstoffgas	1,5	1,6639	Sauerstoffgas	0,5	0,5546
Schwefelsäuredampf	1?	2,7732?	Schwefelsäuredampf	1?	2,7732?

Zersetzungen. 1. Die Säure, in Dampfform durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt in ein Gemenge von 2 Maafs schwefligsaurem Gas auf 1 M. Sauerstoffgas. Berzelius. — 2. Phosphor entzündet sich in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, und setzt eine dicke Rinde Schwefel ab. Vogel. — 3. Quecksilber wirkt bei Erwärmung schnell auf die Säure, und bildet damit, indem es einem M.G. derselben 1 M.G. Sauerstoff entzieht, unter Entwicklung schwefliger Säure schwefelsaures Quecksilberoxyd. Vogel.

Verbindungen. a. Gegen Wasser hat die Schwefelsäure eine sehr grofse Affinität. Sie zieht die ersten Mischungsgewichte desselben mit grofser Gewalt an sich, raucht stark und zerfliefst schnell an der Luft. Bei der Verbindung mit Wasser wird aufserordentlich viel Wärme frei. Mischt man daher 4 Theil Säure mit 1 Wasser, so wird die entstehende Verbindung unter Lichtentwicklung und Explosion in Dampf verwandelt. F. C. Vogel.

α. Bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls (*S.* 302) geht nach der wasserfreien Schwefelsäure eine durchsichtige,

Wasser zerfallen sie unter starker Erhitzung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. In der blauen Verbindung entzündet sich Phosphor augenblicklich unter Absatz von Schwefel. Die blaue Verbindung bildet mit den Alkalien und Erden, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gase, schwefelsaure Salze, u. s. w. Wahrscheinlich hat man diese Verbindungen als 3 niedrigere Oxydationsstufen des Schwefels anzusehen, welche das Wasser vermöge seiner prädisponirenden Affinität zur schwefligen und Schwefelsäure zersetzt; und in einer derselben hat man wohl die obenbeschriebene unterschweflige Säure zu suchen. Vielleicht ist es auch diese blaue Verbindung, welche sowohl dem Ultramarin, als auch der von Vauquelin beschriebenen, künstlich erhaltenen Substanz (*Schw.* 13, 486) die Farbe ertheilt.

eisähnliche, in gröfsern Krystallen anschiefsende, leicht schmelzbare Verbindung von sehr viel Schwefelsäure mit sehr wenig Wasser über.

β. *Nordhäuser, teutsches, rauchendes, braunes Vitriolöl.* — Wird dargestellt durch heftiges Glühen des durch Erhitzen an der Luft vom Krystallwasser befreiten und in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelten Eisenvitriols in irdenen Retorten. Die irdenen, kühlgehaltenen Vorlagen enthalten ein wenig Wasser, oder, in neuerer Zeit englisches Vitriolöl, weil sich sonst die Dämpfe der übergehenden wasserfreien Säure nicht gehörig verdichten würden. Dieselbe Flüssigkeit läfst sich auch erzeugen durch Vermischen der trockenen Schwefelsäure mit gemeinem Vitriolöl. — Hellbraun (von etwas organischer Materie), dickflüssig, wie Oel, nach Thomson von 1,896, nach meinem Versuche von 1,860 spec. Gewicht, nach Bussy von 66 bis 68° B. Gefriert schon etwas über 0° gröfstentheils zu wasserhellen Krystallen. Raucht an der Luft; kocht bei 40 bis 50°, Bussy, und zerfällt dabei in sich entwickelnde trockene Säure und in zurückbleibendes gemeines Vitriolöl (mit der Entwicklung der erstern steigt der Siedpunct immer höher); wird auch durch Mischen mit wenig Wasser, was noch mit lebhafter Erhitzung verbunden ist, in letzteres verwandelt. Ist als eine Verbindung von 1 M.G. Wasser mit mehreren M.Gewichten trockener Schwefelsäure, oder von gemeinem Vitriolöl mit trockener Säure zu betrachten, die zufällig mit Eisen, Erden, schwefliger Säure, Selen, organischer Materie u. s. w. verunreinigt ist.

γ. *Einfach-gewässerte Schwefelsäure. Gemeines Vitriolöl.* Dieses Hydrat wird 1. im unreinen Zustande, als *englisches, weifses Vitriolöl* erhalten durch Verbrennen des mit $^1/_8$ Salpeter gemengten Schwefels in geräumigen, meist aus Bleiplatten zusammengesetzten, Luft und Wasserdampf haltenden Behältern, *Bleihäusern,* deren Boden mit Wasser bedeckt ist. Oder auch durch Verbrennen des Schwefels für sich, wofern sich in dem Bleihause Gefäfse mit Salpetersäure befinden, oder Dämpfe von salpetriger Säure hineingeleitet werden. — Das sich aus dem Salpeter oder der Salpetersäure ent-

wickelnde Salpetergas nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, und trägt diesen zum Theil auf die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schweflige Säure über (vgl. *S.* 302, und das beim Stickstoff von der schwefelsauren untersalpetrigen Säure Gesagte). — Das mit Schwefelsäure angeschwängerte Wasser, *Sauerwasser*, wird zuerst in Gefäfsen von Blei abgedampft, dann in Gefäfsen von Glas oder Platin bis zu dem Punct destillirt, dafs, nachdem das loser gebundene Wasser nebst Salpetersäure und Salzsäure übergegangen ist, das Vitriolöl in weifsen Nebeln zu verdampfen beginnt. Das englische Vitriolöl kann enthalten: Ueberschüssiges Wasser (wodurch es specifisch leichter und bei mäfsiger Kälte krystallisirbar wird); Salzsäure (von unreinem Salpeter); Salpetersäure (diese 3 Stoffe, wenn das Abdampfen nicht weit genug fortgesetzt wurde); Kali (vom Salpeter); Bleioxyd (von den Bleigefäfsen herrührend, sich beim Verdünnen mit Wasser als schwefelsaures Bleioxyd, als weifses Pulver, abscheidend); und endlich, von zufälligen Verunreinigungen des Schwefels herrührend: Selen; Kalk; Bittererde; Titan (Pfaff, *Schw.* 18, 283); Arsenik (Martius, *Schw.* 3, 363); Zink- und Zinn-Oxyd (Berzelius); Eisenoxyd (im Vitriolöl als schwefelsaures Eisenoxyd einen weifsen Bodensatz bildend, der in Wasser löslich ist), Kupferoxyd (Berzelius und Trommsdorf, *N. Tr.* 3, 2, 64 u. 4, 1, 130), und Quecksilber (Berzelius, *Schw.* 23, 313). Viele dieser Materien sind nicht im Vitriolöl gelöst, sondern bilden darin blofs einen Bodensatz. vgl. Giese (*Scher. Ann.* 6, 1).

2. Ein, ebenfalls unreines gemeines Vitriolöl erhält man durch Erhitzen des rauchenden, bis die trockene Schwefelsäure verflüchtigt ist.

3. Durch Destillation des gemeinen Vitriolöls 1 oder 2 aus einer gläsernen Retorte erhält man das *gereinigte, destillirte Vitriolöl.* Die Retorte befindet sich entweder im Sandbade, oder ist dem freien Feuer ausgesetzt. Wegen der zur Destillation nöthigen hohen Temperatur zerspringen leicht Retortenhals oder Vorlage, besonders, wenn die Arbeit nicht langsam vorgenommen wird. Das sich aus dem englischen Vitriolöl abscheidende Pulver veranlafst ein ungleichförmiges stofsweises Kochen, was nach Gay-Lussac verhütet wird, wenn man etwas Platindrath in die Retorte bringt. Die Fugen zwischen Retortenhals und Vorlage werden nicht verschlossen. Der erste Theil des Destillates wird besonders aufgefangen, da er bei dem Nordhäuser Vitriolöl wasserfreie Schwefelsäure und Selen, bei dem englischen Wasser, Salzsäure und Salpetersäure enthält.

Eigenschaften. Wasserhelle ölartige Flüssigkeit, von 1,845 spec. Gewicht. Gefriert erst bei — 25°, nach THOMSON in Thermometerkugeln erst bei — 38°, siedet erst bei 288° DAVY, bei 327° DALTON, und geht unverändert über. Geruchlos, nicht rauchend, wirkt sehr zerstörend auf organische Stoffe, und wird durch sie gebräunt.

	M.G.			Davy und Dalton	Klaproth	Berthollet
Schwefelsäure	1	40	81,63	81	74,4	72,675
Wasser	1	9	18,37	19	25,6	27,325
Vitriolöl	1	49	100,00	100	100,0	100,000

Zersetzungen. 1. Wird das Vitriolöl in einer Retorte längere Zeit in einer Temperatur erhalten, die nicht ganz bis zum Siedpunct steigt, so geht zu einer gewissen Zeit wasserfreie, oder fast wasserfreie Schwefelsäure über. C. G. GMELIN (*Pogg.* 2, 419). Eine ähnliche Erfahrung machte auch JULIN (*N. Tr.* 3, 2, 538). — 2. Seine Dämpfe, durch eine fast weifsglühende enge Porcellanröhre getrieben, zersetzen sich zum Theil in 2 Maafse schwefligsaures Gas auf 1 Maafs Sauerstoffgas. GAY-LUSSAC. — 3. Im Kreise der Voltaischen Säule setzt es am negativen Pole einige Schwefelflocken ab. — 4. Vitriolöldampf, mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre getrieben, bildet Wasser und entweder schweflige Säure, oder Schwefel, oder bisweilen auch Schwefelwasserstoffgas, je nach dem Verhältnisse des Wasserstoffgases. FOURCROY. — 5. Kohle zersetzt das Vitriolöl bei 100 bis 150° in kohlen- und schwefligsaures Gas; in der Glühhitze in Kohlenoxyd-, kohlensaures und Kohlenwasserstoffgas und in Schwefel. — 6. Phosphor, in einem geräumigen Glaskolben mit Vitriolöl bis zum Sieden erhitzt, entzündet sich im Vitriolöldampf, dessen Schwefel abscheidend. — 7. Beim Destilliren von Schwefel mit Vitriolöl geht schweflige Säure über nebst Schwefelsäure, die durch Schwefel getrübt ist. F. C. VOGEL. — 8. Kalium und Natrium entwickeln in der Kälte aus ihm blofs Wasserstoffgas; Eisen und Zinn entwickeln blofs anfangs Wasserstoffgas, später, beim Erwärmen, blofs schwef-

ligsaures Gas; Arsenik, Tellur, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber und mehrere andere Metalle wirken in der Kälte gar nicht ein, und entwickeln in der Hitze bloſs schwefligsaures Gas. In allen diesen Fällen bildet sich ein schwefelsaures Metalloxyd, indem der Theil der Schwefelsäure, der nicht zersetzt wurde, mit der Salzbasis in Verbindung tritt, welche das Metall mit dem Sauerstoff des Wasser's oder des einen Theils der Schwefelsäure erzeugte. Einige Metalle, wie Scheel, Gold, Platin, Rhodium und Iridium wirken gar nicht ein. — 9. Beim Erhitzen von Vitriolöl mit einer feuerbeständigen Salzbasis, z. B. mit Kalk, bleibt trocknes schwefelsaures Salz, während das Wasser des Vitriolöls entweicht.

Nach FARADAY verschluckt 1 Maaſs Vitriolöl in 18 Tagen 84,7 Maaſs ölerzeugendes Gas, ohne daſs Kohle, oder schweflige oder Kohlen-Säure gebildet wird; sondern es entsteht eine eigenthümliche, der Weinschwefelsäure ähnliche Säure, welche mit Salzbasen ähnliche Salze bildet. Ist hierbei die Schwefelsäure zu Unterschwefelsäure reducirt?

δ. *Doppelt-gewässerte Schwefelsäure.* Zuweilen ebenfalls *Eisöl* genannt. — Schwefelsäure, mit 2 M.Gewichten Wasser verbunden, also 31 Wasser auf 69 Säure enthaltend, zeigt ein spec. Gewicht von 1,780, gefriert schon über dem Gefrierpunct des Wassers, und thaut erst über + 7,5° auf. DALTON. Nach CHAPTAL erzeugt ein etwas verdünntes Vitriolöl schon bei + 9° sechsseitige Säulen mit 6flächiger Zuspitzung.

ε. *Dreifach-gewässerte Schwefelsäure.* Nach URE findet bei der Verbindung von 1 M.G. oder 40 Theilen trockener Schwefelsäure mit 3 M.Gewichten oder 27 Theilen Wasser (wobei also Schwefelsäure und Wasser gleichviel Sauerstoff enthalten) die gröſste Verdichtung statt; wenn 49 Th. Vitriolöl und 18 Th. Wasser vor dem Mischen den Raum von 100 Maaſs einnehmen, so betragen sie nach der Mischung bloſs noch 92,14 Maaſse. Das spec. Gew. dieses Gemisches ist 1,6321.

ζ. *Verdünnte Schwefelsäure; Vitriolspiritus* bei dem Verhältnisse von 1 Vitriolöl auf 3 bis 5 Wasser. — Die Schwe-

felsäure läſst sich in allen Verhältnissen mit Wasser verdünnen; in ganz feuchter Luft zieht das Vitriolöl nach Gay-Lussac 15mal sein Gewicht Wasser an. Mit der Verdünnung verliert die Säure ihre zerstörende Gewalt auf organische Körper. — Die verdünnte Schwefelsäure sowohl, als die doppelt- und dreifach-gewässerte Schwefelsäure verlieren durch Erhitzen soviel Wasser, daſs sie zu gemeinem Vitriolöl werden, welches aber dann bei weiterem Erhitzen als Ganzes verdampft.

Gehalt der wässerigen Schwefelsäure

an trockener Säure nach Dalton (*N. Syst.* 2, 210).			an trockener Säure und an Vitriolöl nach Ure (*Schw.* 35, 444).					
	Procente			Procente			Procente	
Spec. Gew.	Trock. Säure	Sied-punct.	Spec. Gew.	Trock. Säure	Vitriolöl	Spec. Gew.	Trock. Säure	Vitriolöl
1,850	81	326°	1,8485	81,54	100	1,3884	40,77	50
1,849	80	318	1,8460	79,90	98	1,3697	39,14	48
1,848	79	310	1,8410	78,28	96	1,3530	37,51	46
1,847	78	301	1,8336	76,65	94	1,3345	35,88	44
1,845	77	293	1,8233	75,02	92	1,3165	34,25	42
1,842	76	285	1,8115	73,39	90	1,2999	32,61	40
1,838	75	277	1,7962	71,75	88	1,2826	30,98	38
1,833	74	268	1,7774	70,12	86	1,2654	29,35	36
1,827	73	260	1,7570	68,49	84	1,2490	27,72	34
1,819	72	253	1,7360	66,86	82	1,2334	26,09	32
1,810	71	245	1,7120	65,23	80	1,2184	24,46	30
1,801	70	238	1,6870	63,60	78	1,2032	22,83	28
1,791	69	230	1,6636	61,97	76	1,1876	21,20	26
1,780	68	224	1,6415	60,34	74	1,1706	19,57	24
1,769	67	217	1,6204	58,71	72	1,1549	17,94	22
1,757	66	210	1,5975	57,08	70	1,1410	16,31	20
1,744	65	205	1,5760	55,45	68	1,1246	14,68	18
1,730	64	200	1,5503	53,82	66	1,1090	13,05	16
1,715	63	195	1,5280	52,18	64	1,0953	11,41	14
1,699	62	190	1,5066	50,55	62	1,0809	9,78	12
1,684	61	186	1,4860	48,92	60	1,0682	8,15	10
1,670	60	182	1,4660	47,29	58	1,0544	6,52	8
1,650	58,6	177	1,4460	45,66	56	1,0405	4,89	6
1,520	50	143	1,4265	44,03	54	1,0268	3,26	4
1,408	40	127	1,4073	42,40	52	1,0140	1,63	2
1,300	30	115						
1,200	20	107						
1,100	10	103						

Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an Vitriolöl.

Nach Vauquelin (*Ann. Chim.* 76, 260; auch *Schw.* 2, 38).

Baume's Aräometer	Spec.Gew.	Vitriolöl-procente
66°	1,842	100
60	1,725	84,22
55	1,618	74,32
50	1,524	66,45
45	1,466	58,02
40	1,375	50,41
35	1,315	43,21
30	1,260	36,52
25	1,210	30,12
20	1,162	24,01
15	1,114	17,39
10	1,076	11,73
5	1,023	6,60

Nach Darcet (*Ann. Chim. Phys.* 1, 198; auch *N. Tr.* 1, 2, 264).

Baume's Aräometer	Spec.Gew.	Vitriolöl-procente
66°	1,844	100
60	1,717	82,34
55	1,618	74,32
54	1,603	72,70
53	1,586	71,17
52	1,566	69,30
51	1,550	68,03
50	1,532	66,45
49	1,515	64,37
48	1,500	62,80
47	1,482	61,32
46	1,466	59,85
45	1,454	58,02

b. Mit Wasserstoffhyperoxyd. s. *S.* 241. — c. Mit Boron? — d. Mit Boraxsäure. — e. Mit untersalpetriger Säure.

f. Mit den salzfähigen Grundlagen. *Schwefelsaure Salze, Vitriole, Sulfates.* Die Schwefelsäure hat gegen die meisten Salzbasen unter allen Säuren die gröſste Affinität, daher sie zur Abscheidung sehr vieler anderen Säuren von den Salzbasen angewendet wird. Nur in der Glühhitze wird sie durch Phosphor- oder Boraxsäure von den salzfähigen Grundlagen abgetrennt. Die Verbindung der Schwefelsäure mit den Salzbasen erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung, und zum Theil unter Erglühen, wie bei Baryt und Bittererde. — Es giebt einfach- und doppelt-saure (2 Mischungsgewichte Säure enthaltend) und wenige basische schwefelsaure Salze. Die einfach-schwefelsauren Salze werden in der Glühhitze bei flüchtiger Basis (Ammoniak) zersetzt, bei fixer Basis und groſser Affinität sind sie feuerbeständig (Kali), bei geringerer Affinität entwickelt sich entweder aus ihnen, nachdem alles Wasser verjagt ist, ein Theil der trockenen Schwefelsäure in unzersetzter Gestalt, der andere als schwefligsaures und Sauerstoffgas (Kupferoxyd, Eisenoxyd), oder wasserhaltige Schwefelsäure (Goldoxyd), je nach der Gröſse der Affinität zwischen Säure und Basis; denn je gröſser die Affinität, bei

desto höherer Temperatur wird erst die Säure ausgetrieben, und um desto vollständiger wird die Schwefelsäure zersetzt. Ist die Salzbasis geneigt, mehr Sauerstoff aufzunehmen (Eisenoxydul), so entzieht sie diesen der Schwefelsäure und veranlaſst dadurch die Entwicklung von schwefliger Säure. — Durch Glühen mit Kohle verliert die Schwefelsäure ihren Sauerstoff; bald unter Entwicklung von kohlensaurem, bald, bei gröſserer Kohlenmenge oder gröſserer Affinität der Salzbasis zur Säure, von Kohlenoxydgase. Clement u. Desormes (*Gilb.* 4, 422), Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 226). Der Schwefel entweicht entweder gröſstentheils oder ganz, wie bei den Erden, oder er bleibt mit dem durch die Kohle reducirten Metalle zu Schwefelmetall verbunden, wie bei den fixen Alkalien und vielen schweren Metallen. Leitet man Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre, worin sich ein schwefelsaures Metalloxyd befindet, so erzeugt sich Wasser, und darneben entweder Schwefelmetall (Kali), oder eine Verbindung von Schwefelmetall mit Metalloxyd (Manganoxydul), oder bloſses Metalloxyd (Bittererde); bei dem vorletzten Erfolge entwickelt sich ein Theil des Schwefels der Schwefelsäure, bei dem letzten aller. Auf ähnliche Weise, wie Kohle und Wasserstoff, wirken das Boron und der Phosphor, zum Theil unter Bildung eines borax- und phosphorsauren Salzes; ferner das Kalium, Natrium, Mangan, Antimon, Zink, Zinn und Eisen. Verdünnte wässerige Lösungen schwefelsaurer Alkalien scheinen durch darin gelöste oder vertheilte organische Stoffe in hydrothionsaure Alkalien verwandelt zu werden, wahrscheinlich, indem der Kohlenstoff der organischen Materie den Sauerstoff der Schwefelsäure aufnimmt, und der Wasserstoff der organischen Substanz an den Schwefel tritt. vgl. Kastner (*Kastn. Arch.* 1, 360). Hieraus erklärt sich die Bildung von Hydrothionsäure in aufbewahrten Mineralwässern; sowie die Veränderung der Gyps und organische Materien haltenden feuchten Porcellanmasse bei längerem Aufbewahren. — Die doppelt-schwefelsauren Salze sind alle in Wasser auflöslich, oder werden durch dasselbe in wässerige Schwefelsäure und ein-

fach-saures Salz zersetzt; die basischen sind unauflöslich; von den einfach-sauren löst sich nur ungefähr die Hälfte leicht in Wasser auf. Die nicht in Wasser lösliche Hälfte derselben wird durch überschüssige Schwefelsäure oder durch Salpetersäure darin nicht viel löslicher. Alle auflösliche schwefelsaure Salze geben mit allen auflöslichen Barytsalzen einen weifsen, in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag.

g. Mit mehreren organischen Stoffen, wie Alkohol, Fett, Harz, Indigo u. s. w.

Schwefel und Wasserstoff.

A. *Hydrothionige Säure.*

Wasserstoffschwefel, Hydrure de soufre, Soufre hydrogéné. — Findet sich in Verbindung mit Natron oder Ammoniak in einigen Mineralquellen und Kloaken.

Bildung. 1. Beim Kochen des Schwefels mit einem wässerigen Alkali, wo der Schwefel, durch die prädisponirende Affinität des Alkali's zu den Säuren, die der Schwefel zu bilden vermag, unterstützt, das Wasser zersetzt, so dafs sich 1 M.G. Schwefel mit 1 M.G. Sauerstoff des Wassers in unterschweflige Säure, und 5 M.Gewichte Schwefel mit 1 M.G. Wasserstoff des Wassers in hydrothionige Säure verwandeln, welche 2 Säuren mit angemessenen Mengen des Alkali's zu einer Auflösung in Verbindung treten. — 2. Beim Auflösen eines Alkalimetalls, welches mit 5 M.Gewichten Schwefel verbunden ist, in Wasser erzeugt sich ein hydrothionigsaures Alkali, indem sich 1 M.G. Sauerstoff des Wassers mit dem Alkalimetall, und 1 M.G. Wasserstoff mit dem Schwefel vereinigt. — 3. Auch beim Kochen von Schwefel, von welchem sich noch 4 M.Gewichte lösen, mit einem hydrothionsauren Alkali, oder beim Aussetzen desselben an die Luft, deren Sauerstoff allmälig einen Theil des Wasserstoffs der Hydrothionsäure entzieht, bildet sich hydrothionigsaures Alkali. — 4. Beim Verwesen schwefelhaltiger organischer Substanzen scheint sich bisweilen hydrothionigsaures Ammoniak zu erzeugen.

Darstellung. 1. Man kocht Kalk mit gleichviel Schwefelblumen und 12 Wasser 1 Stunde lang, und giefst die erkaltete, filtrirte Flüssigkeit in überschüssige verdünnte Salzsäure, wo sich die hydrothionige Säure langsam niedersetzt. — 2. Man löst Fünffach-Schwefel-Kalium in Wasser, und giefst diese Auflösung in sehr kleinen Antheilen in ein laues Gemisch von Salzsäure und Wasser. Berzelius. — Immer mufs die Salzsäure bedeutend vorwalten; aber auch in diesem Falle entwickelt sich etwas Hydrothionsäure, und der gefällten hydrothionigen mengt sich Schwefel bei.

Eigenschaften. Gelbe, durchsichtige, ölige, halbflüssige, sehr klebende Masse. — Schmeckt heifs und bitter, und färbt den Speichel weifs; riecht schwefelartig.

	M.G.			oder:	M.G.		
Schwefel	5	80	98,76	Schwefel	4	64	79,01
Wasserstoff	1	1	1,24	Hydrothionsäure	1	17	20,99
Hydrothionige Säure	1	81	100,00	Hydrothionige Säure	1	81	100,00

Zersetzungen. 1. Die Säure, sich selbst überlassen, zersetzt sich von freien Stücken in sich entwickelndes hydrothionsaures Gas und in zurückbleibenden Schwefel, wobei sie immer steifer und zuletzt fest wird. Am besten hält sie sich unter einer wässerigen stärkeren Säure, wie Salzsäure, vorzüglich bei stärkerem äufsern Drucke. Die Zersetzung ist unter Wasser oder in freier Luft in einigen Tagen beendigt; beim Kochen mit Wasser schneller, indem mit den Wasserdämpfen das hydrothionsaure Gas reichlicher entweicht. — 2. Beim Zusammenbringen mit wässerigem Kali gesteht die Säure fast augenblicklich zu Schwefel, während das Kali Hydrothionsäure daraus aufnimmt. Berzelius. — 3. Sie verbrennt, entzündet, an der Luft mit blauer Flamme.

Verbindungen. a. Sie ist in Wasser gar nicht, oder sehr wenig löslich.

b. Mit mehreren Salzbasen, wie mit den Alkalien, der Bittererde, dem Mangan-, Zinn- und Eisenoxydul und dem Zinkoxyd ist sie zu *hydrothionigsauren Salzen, Wasserstoffschwefelverbindungen, Sulfures hydrogénés, Hydrosulfures*

sulfurés, Hydrosulfates sulfurés, vereinbar. Diese Salze bilden sich theils unter den bei der Bildung der hydrothionigen Säure angeführten Umständen, theils durch doppelte Affinität, indem man ein in Wasser gelöstes hydrothionigsaures Alkali mit einem andern Salze zusammenbringt. — Die hydrothionigsauren Alkalien sind pomeranzengelb, riechen schwach nach Hydrothionsäure, schmecken scharf, alkalisch und bitter, und wirken noch sehr ätzend; die Verbindungen der schweren Metalloxyde mit hydrothioniger Säure sind verschieden, jedoch auch meistens gelb gefärbt, und geruchlos; nur sehr wenige hydrothionigsaure Salze sind krystallisirbar.

Die aufgelösten hydrothionigsauren Alkalien und Erden werden durch Quecksilber, Silber und andere Metalle, welche ihnen $^4/_5$ des Schwefels entziehen, in hydrothionsaure Salze verwandelt. Der Luft in feuchtem Zustande ausgesetzt, verwandeln sie sich unter Entfärbung und Absatz eines Theils des Schwefels in unterschwefligsaure Salze, indem sich der Sauerstoff der Luft theils mit dem Wasserstoff der hydrothionigen Säure zu Wasser, theils mit einem Theil des Schwefels zu unterschwefliger Säure vereinigt; daher trüben sie sich beim Vermischen mit lufthaltigem Wasser. Aehnliche Veränderungen, wie durch die Luft, werden durch schweflige Säure und ihre Salze, und durch mehrere Metallhyperoxyde, wie Braunstein, bewirkt. Der Sauerstoff der schwefligen Säure tritt an den Wasserstoff der hydrothionigen, und schlägt allen Schwefel derselben nieder; bei Ueberschufs von schwefliger Säure verliert sie nur einen Theil des Sauerstoffs, und bildet dann unterschwefligsaures Alkali. Salpetersäure oxydirt den Wasserstoff der hydrothionigen Säure und schlägt ihren Schwefel nieder. Andere Säuren, welche keinen Sauerstoff abtreten, wie Salzsäure, Schwefelsäure, scheiden aus diesen Salzen bald die hydrothionige Säure als solche ab, besonders, wenn sie in grofsem Ueberschufs vorhanden sind, bald, wenn das hydrothionigsaure Alkali vorwaltet, dieselbe, in Schwefel und in sich entwickelnde Hydrothionsäure zersetzt. Auch beim Hindurchleiten von Hydrothionsäure durch ihre wässerige

Lösung bildet sich unter Absatz von Schwefel doppelt-hydrothionsaures Alkali. — Die hydrothionigsauren Alkalien und Erden sind in Wasser mit pomeranzengelber Farbe löslich; diese Lösungen nehmen viele Metalle, an welche sie Schwefel abtreten, in Gestalt hydrothionsaurer Metalloxyde in sich. (Schwefeleisen bewirkt die grünliche Färbung mancher hydrothionigsauren Alkalien).

Die Verbindungen der hydrothionigen Säure mit schweren Metalloxyden werden nicht durch den Sauerstoff der Luft und nur schwierig durch stärkere Säuren zersetzt, sofern hier die Verbindung weit inniger ist. Sie sind sämmtlich in Wasser nicht löslich.

B. Hydrothionsäure.

Schwefelwasserstoff, geschwefelter Wasserstoff, Hydrogène sulfuré, Acide hydrosulfurique, Hydrogenium sulphuratum; — und in Gasform: *hydrothionsaures Gas, Schwefelwasserstoffgas, Schwefelleberluft, hepatische Luft; Gas hydrogène sulfuré, Gas hydrogenium sulphuratum.* — Findet sich in Schwefelwässern, faulen Eiern und Kloaken.

Bildung. 1. Wenn man Schwefel in Wasserstoffgas längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt, oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. Die Verbindung erfolgt sehr langsam und unvollkommen, so daſs auch nach längerer Behandlung viel reines Wasserstoffgas übrig bleibt. Der Umfang des Gases wird hierbei nicht geändert. Scheele, Davy. — 2. Wenn Wasserstoff im Moment, wo er aus einer andern Verbindung in Freiheit gesetzt wird, Schwefel vorfindet. a. Beim Zusammenbringen eines mit 1 M.G. Schwefel verbundenen Alkalimetalls mit Wasser, oder beim Mengen von Eisenfeile mit Schwefel und Wasser, wo sich durch Zersetzung des Wassers immer Hydrothionsäure und Metalloxyd erzeugt. b. Beim Zusammenbringen verschiedener Schwefelmetalle mit vielen verdünnten Säuren, wo sich die Metalle mit dem Sauerstoff des Wassers zu Metalloxyden verbinden, und so in der Säure lösen, während der Wasserstoff des Wassers an den Schwefel tritt. c. Beim Faulen

oder Erhitzen schwefelhaltiger organischer Verbindungen für sich, oder beim Erhitzen anderer mit Schwefel.

Darstellung. 1. In tropfbarer Gestalt: Man bringt in den verschlossenen Schenkel der Glasröhre (vgl. *S.* 144) concentrirte Salzsäure, darüber Platinfolie und darauf Schwefeleisen, neigt die Röhre, daſs die Säure zum Schwefeleisen flieſst; läſst diese 1 bis 2 Tage einwirken, erwärmt jetzt den Schenkel, der die Ingredienzien enthält, und erkältet den leeren, in welchem sich die tropfbare Säure sammelt. Faraday.

2. In Gasgestalt: Man behandelt a. Schwefeleisen im Minimum, — oder b. hydrothionsaures Eisenoxydul (durch kurzes Erwärmen eines Brei's von 1 Schwefelblumen mit 2 Eisenfeile und wenig Wasser erzeugt); Tourte (*Berl. Jahrb.* 1817, 202); Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 7, 314), — oder c. Schwefelmangan, — oder d. Schwefelkalium, — oder e. Schwefelcalcium (am wohlfeilsten durch Glühen von Gyps mit Kohle bereitet), Berthier, — oder f. Schwefel-Eisen-Natrium — mit verdünnter Schwefelsäure, oder auch g. Schwefelantimon mit erhitzter concentrirter Salzsäure. — Das Gas wird über warmen Wasser, oder über Salzwasser, oder über Quecksilber aufgefangen. — Bei a entwickelt sich das hydrothionsaure Gas langsam und gleichförmig, bei b bis f sehr rasch, bei g nur unvollkommen. Bei a und b kann ihm Wasserstoffgas beigemengt seyn.

Eigenschaften. 1. In tropfbarer Gestalt: Farblose klare Flüssigkeit, noch viel dünnflüssiger und minder adhäsiv, als Aether; spec. Gewicht ungefähr 0,9; lichtbrechende Kraft stärker, als die des Wassers. Gefriert nicht bei — 17,8°. Faraday.

2. In Gasgestalt: Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases *S.* 124, 136 u. 139. Farblos. Riecht nach faulen Eiern, bringt, schon in geringerer Menge der Luft beigemengt, Ohnmachten und Asphyxie hervor. Unterhält nicht das Verbrennen; brennbar. Röthet Lackmus.

	M.G.			Berzelius früher	Berzelius später	Thén. u. Gay-Luss.	Thén. früher
Schwefel	1	16	94,1	93,8	94,176	93,855	70,857
Wasserstoff	1	1	5,9	6,2	5,824	6,145	29,143
Hydrothions.	1	17	100,0	100,0	100,000	100,000	100,000

	Maafs	sp. Gew.
Schwefeldampf	1	1,1093
Wasserstoffgas	1	0,0693
Hydrothions. Gas	1	1,1786

Zersetzungen. 1. Hydrothionsaures Gas, durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, wird unter Absatz von Schwefel zu reinem Wasserstoffgas. Cluzel (*Ann. Chim.* 84, 166). — 2. Zwei Platindräthe, als Pole einer starken Voltaischen Säule in diesem Gase glühend erhalten, bringen dieselbe Wirkung hervor; defsgleichen, doch viel langsamer, der elektrische Funken. Der Umfang des Gases bleibt dabei unverändert. Davy.

3. Das Schwefelwasserstoffgas verbrennt in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas unter ähnlichen Bedingungen, wie das Wasserstoffgas. Es ist schon durch Kohle oder Eisen im schwach rothglühenden Zustande entzündlich, Davy; schwammiges Platin veranlafst nicht die Entzündung des mit Sauerstoffgas gemengten hydrothionsauren Gases, aufser bei Gegenwart von Wasserstoffgas, Döbereiner. An der Luft brennt es mit blauer Flamme, unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure und Absatz von Schwefel; mit Sauerstoffgas gemengt, mit Verpuffung. 100 Maafse hydrothionsaures Gas werden mit 50 M. Sauerstoffgas gänzlich zu Wasser und Schwefel, weil die 50 M. Sauerstoffgas gerade blofs hinreichen, um die 100 M. Wasserstoffgas in den 100 M. hydrothionsaurem Gas in Wasser zu verwandeln; mit 150 M. Sauerstoffgas gänzlich zu Wasser und 87 (eigentlich 100) M. schwefligsaurem Gas. Dalton. Hier verbinden sich 100 M. Sauerstoffgas mit 100 M. Schwefeldampf zu 100 M. schwefligsaurem Gas; von diesem wird aber ein Theil durch das gebildete Wasser verschluckt.

4. Sauerstoffhaltige Körper zersetzen die Hydrothionsäure, vorzüglich durch Oxydation ihres Wasserstoffs. a. 1

Maafs schwefligsaures Gas mit 2 M. hydrothionsaurem Gas im feuchten Zustande (sofern nach CLUZEL im ganz trockenen keine Einwirkung erfolgt) gemengt, verdichtet sich zu einer gelben Substanz, die für ein Gemeng von Schwefel und von Wasser zu halten ist. Sie wird von THOMSON (*Thoms. Ann.* 12, 441) als eine schwefligsaure Hydrothionsäure betrachtet, sofern sie Lackmus röthet, sauer und brennend schmeckt, erst bei höherer Temperatur schmilzt, als der Schwefel, und sich dabei unter Aufbrausen in Schwefel verwandelt, u. s. w. Diese Substanz wird nach THOMSON aus gleichen Maafsen der beiden Gase erzeugt, sie ist also wohl Schwefel, mit wässriger schwefliger Säure befeuchtet. — b. Leitet man hydrothionsaures Gas durch Vitriolöl, so erfolgt Bildung von Wasser, und zum Theil auch von schwefliger Säure und Absatz von Schwefel. Dies hat nach DÖBEREINER (*Schw.* 13, 481) blofs beim Nordhäuser Vitriolöl statt, nach A. VOGEL auch beim englischen, und hört erst auf, wenn dasselbe mit 3 Wasser verdünnt ist. — c. Die Selen-, Iod-, Chlor-, salpetrige und Salpetersäure treten ihren Sauerstoff an den Wasserstoff und zum Theil auch an den Schwefel der Hydrothionsäure ab (s. diese Säuren). — d. In Berührung mit Hydrothionsäure zersetzen sich viele schwere Metalloxyde bei gewöhnlicher Temperatur, oft selbst, wenn sie an Säuren gebunden sind, andere erst in der Hitze, in Wasser und Schwefelmetall.

5. 1 Maafs hydrothionsaures Gas mit 1 Maafs Chlorgas gemengt, bildet, unter Niederschlagung des Schwefels, 2 Maafs salzsaures Gas; bei mehr Chlorgas bildet sich zugleich Chlorschwefel.

6. Erhitztes Kalium oder Natrium absorbiren den ganzen Schwefel nebst dem halben Wasserstoff von 1 Maafs hydrothionsaurem Gas und lassen ungefähr $^1/_2$ Maafs reines Wasserstoffgas übrig. Zinn, darin geschmolzen, wird zu Schwefelzinn und läfst reines Wasserstoffgas von unverändertem Umfange. GAY-LUSS. u. THÉN.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige, liquide Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoffwasser.* — Das Wasser absorbirt nach HENRY und DALTON bei gewöhnlicher Temperatur 1,

nach Th. Saussure bei 18° 2,5, nach Gay-Luss. u. Thén. bei 11° 3 Maafse des Gases. — Farblose Flüssigkeit, nach faulen Eiern riechend, süfslich und fade schmeckend. Entwickelt beim Erhitzen alles Gas. Der Sauerstoff der Luft, des Wasserstoffhyperoxyds, der schwefligen, Selen-, Iod-, salpetrigen und Salpetersäure, defsgleichen das Iod und Chlor bewirken Niederschlagung des Schwefels, indem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, Iod oder Chlor vereinigt. Wirken Luft, Salpetersäure und Chlor im Ueberschufs ein, so kann hierdurch der Schwefel zum Theil oder ganz in Schwefelsäure verwandelt werden. Schütteln der wässrigen Säure mit Quecksilber entzieht selbst in Monaten nicht allen Schwefel. Henry d. J. (*J. Pharm.* 9, 486). Ist dagegen wässrige Hydrothionsäure mit Luft und Metall zugleich in Berührung, so tritt der Schwefel schnell an dasselbe, während der Wasserstoff vom Sauerstoff der Luft aufgenommen wird.

b. Mit vielen salzfähigen Grundlagen. Mit sehr schwachen Salzbasen, z. B. mit Alaun-, Zirkon- und Kieselerde ist sie nicht vereinbar, und mit vielen schweren Metalloxyden zersetzt sie sich schon in der Kälte in Schwefelmetall und Wasser. Man erhält die *hydrothionsauren Salze, Schwefelwasserstoffverbindungen, Hydrosulfures, Hydrosulfates:* 1 Beim Auflösen einiger Schwefelmetalle, die gleiche M.Gewichte Schwefel und Metall enthalten, in Wasser oder in wässrigen Alkalien. 2. Wenn man hydrothionsaures Gas durch die in Wasser aufgelöste oder vertheilte salzfähige Basis streichen läfst. 3. Durch doppelte Affinität, indem man ein hydrothionsaures Salz mit einem andern Salze, mit dem es sich zersetzt, zusammenbringt.

Die hydrothionsauren Alkalien und Erden sind farblos, in Wasser auflöslich, zum Theil krystallisirbar, reagiren noch alkalisch, wirken ätzend, schmecken scharf und bitter, riechen etwas nach faulen Eiern, sofern die Kohlensäure der Luft allmälig die Hydrothionsäure austreibt. In der Hitze verflüchtigt sich das hydrothionsaure Ammoniak; die übrigen hydrothionsauren Alkalien, im einfach-sauren Zustande, bei

abgehaltener Luft erhitzt, entwickeln Wasser und lassen eine Verbindung von Schwefel mit dem Metall des Alkali's; enthalten sie 2 M.G. Hydrothionsäure, so bleibt, wenigstens beim Kali, eine Verbindung von Hydrothionsäure mit Schwefellmetall. Durch Kochen ihrer Auflösung mit Schwefel werden sie zu hydrothionigsauren Salzen; hierbei entwickelt sich, wenn es doppelt-hydrothionsaure Alkalien sind, die Hälfte der Hydrothionsäure. Beim Aussetzen an die Luft entzieht der Sauerstoff derselben der Hydrothionsäure anfangs einen Theil des Wasserstoffes und es entstehen hydrothionigsaure Salze mit Ueberschuſs der Basis, womit gelbe Färbung gegeben ist; bei noch längerer Einwirkung wird unter Entfärbung durch den Sauerstoff der Luft aller Wasserstoff zu Wasser und der Schwefel zu unterschwefliger Säure oxydirt; das gebildete unterschwefligsaure Alkali oxydirt sich in dem Falle noch weiter, bis es zu schwefelsaurem wird, wenn das Alkali beträchtlich vorwaltet. Lufthaltiges Wasser tritt ebenfalls seinen Sauerstoff an den Wasserstoff der Hydrothionsäure dieser Salze ab, jedoch in der Kälte nur langsam. vgl. Anglada (*Ann. Chim. Phys.* 20, 260). Schweflige Säure tritt ihr zweites M.G. Sauerstoff ebenfalls an den Wasserstoff der Hydrothionsäure ab, und erzeugt, unter Fällung eines Theils des Schwefels, ein Gemisch von unterschwefligsaurem und hydrothionigsaurem Alkali, oder, wenn sie reichlicher vorhanden ist, bloſs ersteres. Braunstein hat vermöge des in ihm enthaltenen Sauerstoffs eine ähnliche Wirkung. Je nach dem Verhältnisse, in welchem Chlor zu hydrothionsauren Alkalien gefügt wird, entzieht es entweder bloſs einen Theil des Wasserstoffs und erzeugt hydrothionigsaure Salze, oder sämmtlichen, und schlägt Schwefel nieder, oder es wirkt in noch gröſserer Menge ein, nimmt Wasserstoff des Wassers auf, und trägt den Sauerstoff desselben auf den Schwefel über, wodurch die Bildung eines schwefelsauren Alkali's bewirkt wird. Auch concentrirte Salpetersäure schlägt Schwefel nieder durch Oxydation des Wasserstoffs der Hydrothionsäure.

Sehr schwache Säuren zersetzen die hydrothionsauren Alkalien unter Entwicklung des hydrothionsauren Gases. Dafs saurer kohlensaurer Kalk nicht umgekehrt durch überschüssige Hydrothionsäure zersetzt wird, hat Vauquelin gezeigt (*J. Pharm.* 11, 124).

Die Verbindungen der Hydrothionsäure mit den wenigen schweren Metalloxyden, mit welchen sie sich nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Schwefelmetall zersetzt, namentlich mit Mangan-, Zink- und Zinn-Oxyd, sind geschmack- und geruchlos, nur durch die stärksten Säuren zersetzbar, und an der Luft unveränderlich. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verwandeln sie sich in Wasser und Schwefelmetalle. Sie lösen sich nicht in Wasser auf, hingegen oft in wässrigen hydrothionsauren Alkalien zu Doppelsalzen.

Nach der *S.* 243 dargelegten Ansicht sind alle hydrothionsaure Salze (mit Ausnahme des Ammoniaks) als Einfach-Schwefel-Metalle zu betrachten, die mit Wasser verbunden sind, und alle hydrothionigsaure Salze als mit Wasser vereinigte Fünffach-Schwefel-Metalle. Bringt man zu diesen gewässerten Schwefelmetallen eine Sauerstoffsäure, z. B. Schwefelsäure, so wird erst in diesem Augenblick das Wasser zersetzt, so dafs sich 1 M.G. Metall mit 1 M.G. Sauerstoff des Wassers zu Metalloxyd vereinigt, und so mit der Schwefelsäure in Verbindung tritt, während 1 M.G. Wasserstoff des Wassers an das 1 M.G. oder an die 5 M.Gewichte Schwefel tritt, und damit im erstern Falle Hydrothionsäure, im letzteren hydrothionige erzeugt, welche in Freiheit gesetzt werden. Bei der Zersetzung durch eine Wasserstoffsäure, z. B. durch Salzsäure, hat man dagegen anzunehmen, dafs die Salzsäure ihr eines M.G. Wasserstoff an das 1 oder an die 5 M.Gewichte Schwefel abtritt, so dafs sich einerseits Hydrothion- oder hydrothionige Säure, andrerseits Chlormetall erzeugt.

c. Mit Schwefelkohlenstoff. — d. Mit Cyan. — e. Mit Schwefelblausäure. — f. Mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium. — g. Mit Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen.

Vielleicht giebt es eine zwischen der Hydrothion- und hydrothionigen Säure liegende Säure, 2 M.Gewichte Schwefel auf 1 Wasserstoff haltend; wenigstens giebt es Verbindungen des Kalkes und einiger andern Salzbasen, in welchen diese Säure enthalten zu seyn scheint.

Schwefel und Kohlenstoff.

A. Schwefelkohlenstoff.

Schwefelalkohol, Carbure de soufre, Percarbure de soufre, Soufre carburé liquide, fälschlich: *flüssiger Wasserstoffschwefel, Soufre hydrogéné liquide.*

Bildung. Beim Zusammentreffen des Schwefels mit dem Kohlenstoff in der Rothglühhitze und bei der Destillation von Wachs, Zucker, Harz und andern organischen Stoffen mit Schwefel.

Darstellung. 1. Man füllt eine beschlagene Glas- oder Porcellanröhre, oder eine Röhre von Gufseisen (mit einer 5 Fufs langen, 1½ Zoll weiten gufseisernen Teichel erhielt ich eine sehr reichliche Ausbeute) mit grob zerstofsener, gut ausgeglühter Holzkohle, bringt den mittleren Theil zum Rothglühen, leitet in das eine Ende ununterbrochen Schwefel, entweder indem man ein Stück nach dem anderen einschiebt und wieder verschliefst, oder indem man dieses Ende mit einer mit Schwefel gefüllten, bis zum Sieden desselben erhitzten, Retorte verbindet. Das andere Ende der Röhre ist mit einem Vorstofs, dann einer tubulirten Vorlage, dann einigen, halb mit Wasser gefüllten, Woulfe'schen Flaschen, die alle wohl abgekühlt sind, in Verbindung. 2. Man destillirt ein Gemeng aus 4 Schwefelkies oder Schwefelkupfer oder Schwefelantimon (was jedoch wenig liefert, und starke Hitze erfordert) mit 1 gut ausgeglühter Holzkohle aus einer irdenen oder Porcellanretorte, die ebenfalls mit Vorlage und Flaschen in Verbindung steht. — Das in der Vorlage erhaltene Product wird über Chlorcalcium abgezogen, um es vom Wasser und vom überschüssigen Schwefel zu befreien.

Eigenschaften. Wasserhell, sehr flüssig, zeigt ein spec. Gewicht von 1,300 Lampadius, von 1,272 Berzelius u. Marcet, von 1,263 Cluzel. — Von starker, lichtbrechender Kraft. — Gefriert noch nicht bei — 52°. Siedet bei 40,5 bis 45,5° Berzelius u. Marcet, bei 46,6° Gay-Lussac. Spannung, spec. Gewicht, lichtbrechende Kraft und Wärmegehalt des Dampfes: *S.* 124, 136, 139 u. 141. Bei dem Verdam-

pfen findet schnelle Wärmeabsorption statt; auf Wasser schwimmende Tropfen bringen das umgebende Wasser zum Gefrieren; noch heftigere Kälte erzeugt sein Verdampfen im luftleeren Raume. s. S. 132. — Der Schwefelalkohol riecht ekelhaft stinkend, der Hydrothionsäure etwas ähnlich; sein Geschmack ist scharf, stechend, wenig gewürzhaft. — Er ist sehr brennbar, in Wasser nicht auflöslich.

	M.G.			Bertholl., Thénard u.Vauq.	Berzel. u.Marc.		Maafs	sp. G.
Kohlenstoff	1	6	15,79	14	15,17	Kohlenstoffdampf	1	0,4160
Schwefel	2	32	84,21	86	84,83	Schwefeldampf	2	2,2185
Schwefelkohlenst.	1	38	100,00	100	100,00	Schwefelkohlenst.d.	1	2,6345

Cluzel glaubte in 100 Schwefelkohlenstoff zu finden: 28,49 Kohlenstoff, 58,67 Schwefel, 6,98 Stickstoff und 5,86 Wasserstoff.

Zersetzungen. 1. Er entzündet sich schon bei 360° an der Luft, und verbrennt mit blauer, nach Vauquelin u. Robiquet mit weifser und purpurrother Flamme. In Sauerstoffgas verbrennt er mit einer Feuerentwicklung, die Platindrath zum Schmelzen bringt. Berzelius u. Marcet. Sein Dampf, mit Sauerstoffgas gemengt, im Voltaischen Eudiometer entzündet, verpufft äufserst heftig. Die Producte sind immer blofs kohlensaures und schwefligsaures Gas, auch, bei zu wenig Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, Berzelius u. Marcet (nach Cluzel zugleich Wasser und Stickgas). — 2. Leitet man seine Dämpfe über, in einer Glasröhre glühendes, Eisen-, Mangan- oder Zinn-Oxyd, so erhält man Schwefelmetall und kohlensaures und schwefligsaures Gas, ohne Spur von Wasser. Berzelius u. Marcet. Leitet man die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs durch glühenden Baryt, Strontian oder Kalk, so bildet sich, beim Kalk unter Erglühen, ein Gemenge von 2 M.Gewichten Einfach-Schwefel-Metall und von 1 M.G. kohlensaurem Metalloxyd. Berzelius. 1 M.G. Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs nimmt hierbei von 2 M.Gewichten Metalloxyd den Sauerstoff auf, und die so gebildete Kohlensäure verbindet sich mit dem dritten M.G. Metalloxyd; die 2 M.Gewichte reducirtes Metall nehmen die 2 M.Gewichte Schwefel auf. Beim gelinden Glühen des Schwefelkohlenstoffs mit kohlensaurem

Kali dagegen bildet sich, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein braunschwarzes geschmolzenes Gemenge von 1 M.G. Dreifach-Schwefelkalium und 1 M.G. Kohle. Berzelius. Hier wirken auf 1 M.G. kohlensaures Kali 1 ½ M.G. Schwefelkohlenstoff; ½ M.G. Kohlenstoff nimmt 1 M.G. Sauerstoff des Kali's auf, und entweicht als Kohlensäure; es bleiben dann 3 M.Gewichte Schwefel und 1 M.G. Kohle übrig, von denen sich der erstere mit dem Kalium vereinigt, vielleicht auch die Kohle, die sich aber beim Auflösen in Wasser ausscheidet.

3. Erhitztes Kalium entzündet sich im Schwefelkohlenstoffdampf mit röthlicher Flamme, und überdeckt sich mit einer schwärzlichen Cruste. Die Substanz löst sich in Wasser, unter Abscheidung von Kohlenpulver, zu einer grünlichen kohlenstoffhaltigen Flüssigkeit auf. — 4. Ueber eine nicht hinreichende Menge rothglühenden Eisens oder Kupfers in Dampfgestalt geleitet, verwandelt sich der Schwefelkohlenstoff in eine rosenfarbige, scharf schmeckende, sehr flüchtige Flüssigkeit. Dieselbe enthält vielleicht, neben unzersetztem Schwefelkohlenstoff, eine Verbindung von gleichen M.Gewichten Kohlenstoff und Schwefel. Das Kupfer ist in Schwefelkupfer verwandelt, und nach Cluzel, nicht nach Berthollet, Thénard u. Vauquelin, mit einer kohligen Materie überzogen.

5. Längere Zeit unter Wasser in lufthaltigen Gefäſsen aufbewahrt, färbt er sich gelb, und oxydirt sich zum Theil zu Kohlensäure und zu Schwefelsäure. Berzelius. Diese Zersetzung scheint bei starkem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren schneller zu erfolgen. vgl. Cagniard de la Tour (*Ann. Chim. Phys.* 23, 267). — 6. In den wässerigen fixen Alkalien löst sich der Schwefelkohlenstoff allmälig auf, und bildet durch Zersetzung des Wassers (wobei 2 M.Gewichte Wasserstoff desselben an 2 M.Gewichte Schwefel und 2 Sauerstoff an 1 Kohlenstoff treten) eine braune Auflösung von kohlensaurem und hydrothionsaurem Salz, welches letztere durch Aufnahme von unzersetztem Schwefelkohlenstoff in hydrothio-carbonsaures Salz verwandelt wird. Berzelius. — 7. Mit wässrigem Ammoniak längere Zeit hingestellt, liefert er eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche hydrothiocar-

bonsaures und schwefelblausaures, aber kein kohlensaures Ammoniak enthält. Zeise (*Schw.* 41, 171). Wahrscheinlich zersetzt sich hierbei 1 M.G. Ammoniak mit 2 M.Gewichten Schwefelkohlenstoff, so, dafs 1 M.G. Stickstoff mit 2 Kohlenstoff, 2 Schwefel und 1 Wasserstoff zu Schwefelblausäure, und 2 Wasserstoff mit 2 Schwefel zu Hydrothionsäure zusammentreten, welche letztere noch weiteren Schwefelkohlenstoff aufnimmt, und so als Hydrothiocarbonsäure mit einem Theil des unzersetzten Ammoniaks in Verbindung tritt.

8. Der Schwefelkohlenstoff löst sich sehr reichlich in, mit Ammoniakgas gesättigtem, Weingeist. Die Auflösung bleibt auch bei grofsem Ueberschufs des Schwefelkohlenstoffs alkalisch; sie wird, auch vor Luft geschützt, schnell gelb, dann braun und riecht dann nach Hydrothionsäure. Nach 10 bis 30 Minuten setzt sie gelbe federförmige Krystalle von hydrothiocarbonsaurem Ammoniak ab; hierauf setzen sich glänzendere Krystalle von hydrothion-schwefelblausaurem Ammoniak ab, während sich die des hydrothiocarbonsauren Ammoniaks vermindern. Die übrige weingeistige Flüssigkeit hält ebenfalls noch sehr viel hydrothion-schwefelblausaures Ammoniak und hydrothionsaures Ammoniak gelöst, welches bei der Destillation und beim Aussetzen an die Luft in verdampfendes hydrothionsaures Ammoniak, in herauskrystallisirenden Schwefel und in eine zurückbleibende Auflösung von schwefelblausaurem Ammoniak zerfällt. Zeise. — Wahrscheinlich zersetzt sich zuerst 1 M.G. Ammoniak mit 3 M.Gewichten Schwefelkohlenstoff. Es bildet sich aus 1 M.G. Wasserstoff, 3 Schwefel und 1 Kohlenstoff Hydrothio-Carbonsäure, und aus 1 M.G. Stickstoff, 2 Wasserstoff, 3 Schwefel und 2 Kohlenstoff Hydrothion-Schwefelblausäure; welche beide Säuren mit dem unzersetzten Theil des Ammoniaks in Verbindung treten. Die spätere Abnahme des hydrothiocarbonsauren und Zunahme des hydrothion-schwefelblausauren Ammoniaks und Bildung von hydrothionsaurem Ammoniak ist vielleicht aus einer Zersetzung von 2 M.Gewichten Hydrothiocarbonsäure und 1 M.G. Ammoniak zu erklären; aus ihren Bestandtheilen (5 M.Gewichten Wasserstoff, 6 Schwefel, 2 Kohlenstoff und 1 Stickstoff) können sich bilden 3 M.Gewichte Hydrothionsäure (3 M.Gewichte Wasserstoff und 3 Schwefel) und 1 M.G. Hydrothion-Schwefelblausäure (2 M.Gewichte Wasserstoff, 3 Schwefel, 2 Kohlenstoff, 1 Stickstoff). Zeise. — 9. Löst man Schwefelkohlenstoff

in der Auflösung des Kali's in fast absolutem Weingeist, so wird die Flüssigkeit neutral, und enthält xanthonsaures Kali. Zeise. Die Theorie der Bildung der Xanthonsäure ist noch nicht hinreichend ausgemittelt.

Verbindungen. a. Mit Phosphor. — b. Mit Schwefel. — c. Mit Hydrothionsäure. — d. Mit Chlorschwefel. — e. Mit Chlorstickstoff. — f. Mit Ammoniak. — g. Mit einigen Metallen, über die man seine Dämpfe in der Glühhitze streichen läſst, zu *Schwefelkohlenstoffmetallen.* Kupfer. — h. Mit Schwefelmetallen. Diese *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle* bilden sich beim Zusammentreffen der Hydrothiocarbonsäure mit einigen Metalloxyden. Sie haben groſse Neigung, in Schwefelmetall und in verdampfenden Schwefelkohlenstoff zu zerfallen. — i. Mit Weingeist, Aether, flüchtigem und fettem Oel und Campher.

B. *Schwefelhaltiger Schwefelkohlenstoff.* — Der Schwefelalkohol läſst sich mit mehr Schwefel durch Auflösen vereinigen, wodurch er eine gelbliche Farbe erhält; bei der Destillation, bei seinem Verdunsten oder Verbrennen an der Luft bleibt dieser Ueberschuſs des Schwefels zurück; auch krystallisirt er sehr schön aus einer bei höherer Temperatur bewirkten Auflösung. Beim Vermischen mit Aether, Weingeist oder heiſsem wässrigen Kali fällt der Ueberschuſs des Schwefels ebenfalls nieder; Blei- oder Silberamalgam, damit geschüttelt, nimmt diesen Ueberschuſs unter Bildung von Schwefel-Blei oder -Silber auf. Berzelius.

C. *Schwefelhaltige Kohle.* — Die Kohle, welche zur Darstellung 1 des Schwefelkohlenstoffs gedient hat, hält etwas Schwefel so innig gebunden, daſs er sich nicht durch Glühen entwickeln läſst, während man beim Verpuffen mit Salpeter schwefelsaures Kali erhält. Clement u. Desormes, Berzelius. Man erhält dieselbe Substanz, wenn man Schieſspulver erst mit Wasser auszieht, dann durch Hitze den Schwefel zu entfernen sucht. Proust. Nach Berzelius als ein *Supercarburet des Schwefels* zu betrachten.

D. Hydrothio-Carbonsäure.

Kohlenschwefelwasserstoffsäure, Rothsäure, Säure des rothwerdenden Salzes.

Bildung. *S.* 324. — Auch bilden sich nach Berzelius hydrothiocarbonsaure Alkalien, wenn man wässrige hydrothionsaure Alkalien mit Schwefelkohlenstoff zusammenbringt, welcher sich schnell, mit brauner Färbung darin löst.

Darstellung. Man bringt hydrothiocarbonsaures Ammoniak im getrockneten und zusammengepreſsten Zustande zu, nur wenig verdünnter, Salzsäure, verdünnt diese dann schnell mit mehr Wasser, und gieſst die über der sich niedersetzenden öligen Säure stehende wässrige Flüssigkeit ab. Bei zu viel Salzsäure löst sich die ölige Materie wieder auf. Bei zu concentrirter Salzsäure entwickelt sich Hydrothionsäure. Zeise.

Eigenschaften. Rothbraune, durchsichtige ölartige Flüssigkeit; schwerer als Wasser; riecht nach Hydrothionsäure und zugleich eigenthümlich. Giebt mit Bleisalzen rothe, mit Quecksilberoxydsalzen gelbliche Niederschläge, welche sich in einigen Stunden schwärzen. Zeise.

Nach Zeise's Vermuthung.

	M.G.			oder:	M.G.		
Kohlenstoff	1	6	10,91	Schwefelkohlenstoff	1	38	69,09
Schwefel	3	48	87,27	Hydrothionsäure	1	17	30,91
Wasserstoff	1	1	1,82				
Hydrothiocarbonsäure	1	55	100,00		1	55	100,00

Verbindungen. a. Sie löst sich in wässeriger Salz- oder Schwefelsäure auf.

b. Mit den Salzbasen zu *hydrothiocarbonsauren Salzen.* Die Hydrothiocarbonsäure hat gröſsere Affinität zu Kali und Baryt, als die Kohlensäure, und treibt daher letztere Säure aus. Man erhält das hydrothiocarbonsaure Ammoniak auf die *S.* 325 berührte Weise, und die übrigen Salze theils durch Zusammenbringen der Säure mit der reinen oder kohlensauren Salzbasis, theils durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit einem andern Salze, durch doppelte Affinität, theils durch Auflösen von Schwefelkohlenstoff in wässrigen hydrothionsau-

ren Alkalien. Mit mehreren Metalloxyden zersetzt sich jedoch die Hydrothiocarbonsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall und in Wasser, und bei höherer Temperatur erfolgt dieses auch mit den übrigen hydrothiocarbonsauren Metalloxyden. Die in Wasser gelösten hydrothiocarbonsauren Alkalien geben mit Kupfersalzen einen rothbraunen, mit Bleisalzen einen rothen, mit Quecksilberoxydsalzen einen gelben Niederschlag, welche letztere 2 sich in wenigen Stunden durch Bildung von Schwefelmetall und Abscheidung von Schwefelkohlenstoff schwärzen. Zeise.

E. Xanthonsäure.

Xanthogensäure, Acide xanthique.

Bildung. *S.* 325 u. 326.

Darstellung. Man zersetzt die nicht zu verdünnte wässerige Lösung des xanthonsauren Kali's durch Salz- oder Schwefelsäure. Zeise. — Man übergieſst xanthonsaures Kali in einem engen Glascylinder mit einem abgekühlten Gemisch aus 1 Vitriolöl und 5 Wasser, so, daſs die Säure merklich vorwaltet, schüttelt ein wenig, setzt einige Augenblicke darauf der milchigen Flüssigkeit ein gleiches Maaſs Wasser zu, und dann noch viel mehr. Die Flüssigkeit klärt sich durch Absetzen der Xanthonsäure. Man hebt die wässerige Flüssigkeit mit einem Heber ab, erneut das Wasser über der Säure so oft, bis es nicht mehr den salzsauren Baryt trübt, und trennt den Rest des Wassers durch den Scheidetrichter, da dieses mit der Zeit zersetzend wirken würde. Zeise.

Eigenschaften. Oelige, durchsichtige Flüssigkeit; schwerer als Wasser; leicht verdampfbar. Riecht eigenthümlich und stark, der schwefligen Säure ähnlich; schmeckt erst stark zusammenziehend und etwas sauer, dann etwas bitter und brennend. Röthet Lackmuspapier, doch geht die Röthung bald in Gelb und Gelbweiſs über. Leicht entzündlich. Fällt die Kupfersalze gelb. Zeise.

Nach Zeise's Vermuthung.

	M.G.			oder:	M.G.		
Kohlenstoff	4	24	24,24				
Schwefel	4	64	64,65	Schwefelkohlenstoff	2	76	76,77
Wasserstoff	3	3	3,03	Weingeist	1	23	23,23
Sauerstoff	1	8	8,08				
Xanthonsäure	1	99	100,00		1	99	100,00

Zersetzungen. 1. Beim Erwärmen bis zu 40° entwickelt sich mit Lebhaftigkeit brennbares Gas (vielleicht Kohlenoxyd) nebst Schwefelkohlenstoffdampf; bei allmäliger Steigerung der Wärme bis zu 100° wird noch viel Schwefelkohlenstoff frei, und es bleibt eine noch etwas ölige Flüssigkeit, die, dem Geruch und Verhalten gegen Kupfersalze nach, noch ein wenig Xanthonsäure enthält. — 2. Die Xanthonsäure läfst sich leicht entzünden, und verbrennt mit lebhafter blauer Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure. — 3. Sie überzieht sich schnell an der Luft, langsamer unter Wasser, mit einer undurchsichtigen Rinde. — 4. Längere Zeit mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, zersetzt sie sich allmälig unter Gasentwicklung; nur bei einer dem Gefrierpuncte des Wassers nahen Temperatur erfolgt keine Zersetzung. — 5. Bringt man Iod mit der unter Wasser befindlichen Säure in Berührung, so verbreitet sich allmälig eine dunkelrothbraune Färbung durch die Säure; das Iod bewegt sich auf derselben hin und her, bis es verschwunden ist. Bei überschüssigem Iod entsteht hydriodige und Hydriodsäure, die sich in Wasser lösen, und unter derselben befindet sich ein Oel, welches im Aeufsern einer Auflösung des Iods in Schwefelkohlenstoff gleicht. Zeise.

Verbindungen. a. Wasser nimmt so wenig von dieser Säure auf, dafs es zwar ihren Geruch erhält, aber nicht die Eigenschaft, die Kupfersalze zu trüben.

b. Mit Salzbasen. Die Xanthonsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Entwicklung der Kohlensäure. Man erhält das xanthonsaure Kali oder Natron durch Zusammenbringen von weingeistigem Kali oder Natron mit Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 325 und xanthonsaures Kali); die übrigen *xanthonsauren Salze, Xanthates,* kann man erhalten theils durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure mit der reinen oder kohlensauren Salzbasis, theils durch Vermischen des wässrigen xanthonsauren Kali's mit andern Salzen auf dem Wege der doppelten Affinität. Die xanthonsauren Salze zersetzen sich in der Hitze, entwickeln vorzüglich Hydrothion-

säure, Kohlensäure und Xanthogenöl, und lassen ein Gemenge von Schwefelmetall und Kohle (s. wegen dieser und der übrigen Verhältnisse der xanthonsauren Salze das xanthonsaure Kali). Sie werden durch Salpetersäure und Chlor, durch Zerstörung der Säure, zersetzt; Salz- und Schwefelsäure scheiden aus ihnen die unzersetzte Xanthonsäure ab. Alle xanthonsaure Alkalien sind in Wasser löslich, und diese Auflösungen geben mit Bleisalzen einen weifsen, mit Kupferoxydsalzen einen gelben, mit Quecksilberoxydul- und Silber-Salzen einen sich bald bräunenden und schwärzenden, anfangs gelblichen, Niederschlag. ZEISE.

F. *Xanthogenöl.* — Entwickelt sich bei der Destillation des xanthonsauren Kali's und anderer xanthonsauren Salze. — Gelbliche, durchsichtige, ölige Flüssigkeit, auf dem Wasser schwimmend, minder flüchtig, als Schwefelkohlenstoff, riecht stark gewürzhaft, fast zwiebelartig, schmeckt stark gewürzhaft und süfslich; wirkt weder auf Lackmus, noch auf Curcuma.

Es läfst sich leicht entzünden, und verbrennt mit bläulicher Flamme, unter Bildung von viel schwefliger Säure und von Wasserdampf, ohne Rufs abzusetzen.

Es scheint sich ein wenig in Wasser zu lösen; wirkt nicht auf Blei- und Kupferoxyd-Salze und nicht auf Kupferoxyd; löst sich leicht in Weingeist, selbst in sehr verdünntem. ZEISE. Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

G. *Schwefelhaltige Krokonsäure?* — Scheint sich bei der Zersetzung des krokonsauren Bleioxyds durch Hydrothionsäure zu erzeugen. L. GMELIN (*Pogg.* 4, 51).

Schwefel und Boron.

A. *Schwefelboron.* — Boron, in Schwefeldampf bis zum Glühen erhitzt, entzündet sich und verbrennt darin zu Schwefelboron, welches an den Wandungen des Gefäfses weifs und undurchsichtig erscheint, auf dem Boden aber, durch beigemengtes ungeschwefeltes Boron, grau. — Das Schwefelboron löst sich in Wasser mit Heftigkeit, unter Entwicklung von hydrothionsaurem Gas, auf, während das Wasser Boraxsäure gelöst enthält; beim Behandeln des grauen Schwefelborons mit Wasser fällt das beigemengt gewesene Boron zu Boden; hatte man das Boron gerade nur bis zur Entzündung in Schwefeldampf erhitzt, und hinterher keine

stärkere Hitze angewendet, so hat sich ein Schwefelboron mit gröfserem Schwefelgehalt gebildet, welches beim Auflösen in Wasser den überschüssigen Schwefel als Schwefelmilch fallen läfst. BERZELIUS (*Pogg.* 2, 145). Schmelzt man Schwefel mit Boron, so erhält man blofs ein olivenfarbiges Gemenge, von welchem man nach BERZELIUS den Schwefel abdestilliren kann.

B. *Schwefelsaures Boron?* — Boron löst sich in erhitztem Vitriolöl unter schwachem Aufbrausen zu einer schwarzen Flüssigkeit auf, aus welcher Kali entweder Boron oder Boronoxyd fällt.

C. *Schwefelsaure Boraxsäure.* — Wasserfreie und krystallisirte Boraxsäure löst sich in Vitriolöl in grofser Menge auf, besonders bei erhöhter Temperatur. Farblose Verbindung von terpenthinartiger Consistenz, aus der Wasser die Boraxsäure zum Theil fällt.

Schwefel und Phosphor.

A. *Schwefelphosphor.* — Beide Körper vereinigen sich in allen Verhältnissen, und zwar, selbst unter Wasser, unter lebhafter Feuerentwicklung, und bei etwas gröfseren Mengen unter Explosion. — Um diese bei der Bereitung zu vermeiden, füge man zu dem in einer Glasröhre geschmolzenen Phosphor nur kleine Antheile Schwefel, und warte jedesmal ihre Vereinigung ab; ist die Verbindung so mit Schwefel übersättigt, so füge man wieder kleine Antheile Phosphor hinzu, u. s. w. Durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak erhält man die Verbindung rein und klar, FARADAY; auch kann man sie, zur Scheidung von festen Theilen, unter Wasser durch Gemsleder pressen.

Gelblichweifse durchscheinende, oder durch rothe Phosphorsubstanz getrübte Verbindung, schmelzbarer als ihre Bestandtheile; 1 Phosphor mit $1/8$ Schwefel gesteht bei + 25, mit $1/4$ Schwefel bei 15, mit $1/2$ Schwefel bei 10, mit 1 Schwefel bei 5, mit 2 Schwefel bei 22, mit 3 Schwefel bei 37° PELLETIER; nach FARADAY ist ein Gemisch von 7 Phosphor mit 5 Schwefel noch bei — 6,7° flüssig, setzt jedoch, unter Wasser aufbewahrt, Schwefelkrystalle ab, so dafs eine aus

2 Phosphor auf 1 Schwefel bestehende Verbindung übrig bleibt, welche bei + 4° krystallinisch gesteht. Bei Ueberschufs von Phosphor krystallisirt dieser beim Erkalten heraus, bei Ueberschufs von Schwefel der Schwefel, während eine flüssige Verbindung bleibt, Mitscherlich. Die Verbindung läfst sich destilliren. — Das Gemisch zu gleichen Theilen ist leicht entzündbar, leuchtet nach Heinrich schon bei — 1°. — Mit Wasser erzeugt es schon in der Kälte, besonders im Lichte, rascher jedoch in der Hitze, Schwefelwasserstoffgas und phosphorige Säure. — Es vereinigt sich leicht mit fetten Oelen zu einem leuchtenden Gemische.

B. *Phosphorhaltiger Schwefelkohlenstoff.* — Der Schwefelkohlenstoff löst nach Trommsdorf sein 8faches Gewicht an Phosphor auf, ohne fest zu werden. Die Verbindung ist specifisch schwerer, als Schwefelkohlenstoff, und bricht das Licht stärker. Sie entzündet sich schon bei + 27°; Zusatz von Iod oder Chlor, wahrscheinlich, sofern sie Wärme hervorbringen, entflammt sie sogleich. Der mit Sauerstoffgas gemengte Dampf verpufft bei Annäherung einer Flamme. Mit der Auflösung benetztes Papier entzündet sich nach 10 bis 15 Minuten von selbst; dasselbe entzündet sich beim Eintauchen in Salpetersäure. Die Verbindung verpufft heftig beim Reiben mit chlorsaurem Kali; das Gemenge mit chlorsaurem Kali wird durch Vitriolöl entzündet. Weingeist schlägt den Phosphor nieder. Lampadius (*A. Gehl.* 2, 195); Brewster (*Edinb. phil. J.* 9, 222; auch *Schw.* 33, 121).

Fernere Verbindungen des Schwefels.

A. Mit Selen. — B. Mit Iod. — C. Mit Chlor. — D. Mit Cyan.

E. Mit bei weitem den meisten Metallen zu *Schwefelmetallen, Sulfures metalliques* (die Verbindung eines Alkalimetalls mit Schwefel heifst auch *Schwefelleber, Hepar sulphuris*).

1 M.G. Metall ist mit $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2, 3, 4 und 5 M.Gewichten Schwefel verbindbar; jedoch kommen diese Verhältnisse nicht alle bei einem und demselben Metall vor, sondern nur einige, oft nur eines.

Man erhält diese Verbindungen 1. Durch Erhitzen des Metalls mit Schwefel, wo man bei sehr vielen Metallen, wie Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber eine Feuerentwicklung wahrnimmt, sofern sich der elektronegativere Schwefel gegen die elektropositivern Metalle nach Art des Sauerstoffs verhält. — Wirft man in einen am Schwanzstück glühenden Flintenlauf ein Stück Schwefel, und bläst dessen Dampf zum Zündloch hinaus, so verbrennt ein hineingehaltener Metalldrath, z. B. von Eisen, mit lebhaftem Lichte zu Schwefelmetall. Hare. Erhitzt man Schwefel in einem Glaskolben, bis dieser mit Schwefeldampf gefüllt ist, so entzünden sich hierin dünne Blättchen von Kupfer oder Silber mit Lebhaftigkeit. Berzelius. Die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel mit den meisten Metallen vereinigt, liegt über seinem Siedpunct; erhitzt man daher verschiedene Metalle mit Schwefel, so entweicht ersterer als Dampf in die Luft, bevor die nöthige Hitze eingetreten ist. Um dennoch die Verbindung zu bewerkstelligen, bringt man entweder a. den Schwefel in den unteren Theil des Tiegels, die Metallfeile darüber, umgiebt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit todten Kohlen, und legt glühende darüber, so daſs die sich von oben nach unten verbreitende Hitze den Schwefel erst dann in Dampf verwandelt, der das Metall durchdringt, wenn dieses hinreichend heiſs geworden ist (beste Methode, Schwefeleisen zu bereiten); oder b. man erhitzt das Metall in einer Röhre bis zum Glühen, und leitet die Dämpfe des Schwefels darüber; oder c. man erhitzt das Metall mit Schwefel in einem luftleeren verschlossenen Gefäſse; der Schwefel verwandelt sich in Dampf, und dieser wird von dem bis zum Glühen erhitzten Metall verschluckt. — 2. Durch Erhitzen eines Metalls in hydrothionsaurem Gase. — 3. Durch Glühen eines Metalloxyds mit Schwefel, wo sich ein Theil des Schwefels mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu unterschwefliger, schwefliger oder Schwefelsäure, und der andere mit dem Metall vereinigt. — Alle fixe Alkalien, rein, oder mit Kohlensäure vereinigt, welche dabei unverändert ausgetrieben wird, mit Schwefel geglüht, liefern ein Gemisch von 3 M.Gewichten Schwefelmetall und 1 M.G. schwefelsaurem Metalloxyd. Es treten nämlich 3 M.Gewichte Alkali ihren Sauerstoff an 1 M.G. Schwefel ab, und das so gebildete 1 M.G. Schwefelsäure bildet mit 1 M.G. unzersetztem Alkali 1 M.G. schwefelsaures Alkali; die 3 M.Gewichte Metall, die ihren Sauerstoff an den Schwefel abgetreten haben, vereinigen sich bald mit 3, bald mit mehr M.Gewichten Schwefel zu 3 M.Gewichten Einfach- bis Fünffach-Schwefelmetall. Beim ge-

linden Erhitzen von Kalihydrat mit Schwefel bildet sich unterschwefligsaures Kali und Schwefelmetall. Die schweren Metalloxyde dagegen, mit Schwefel geglüht, entwickeln, wenn sie eine Zersetzung erleiden, schweflige Säure; entweder treten sie hierbei sämmtlichen Sauerstoff an den einen Theil des Schwefels ab, und verbinden sich mit dem andern zu Schwefelmetall (Kupferoxyd); oder es bleibt ein Theil des Metalloxyds, meistens wohl die Hälfte, unzersetzt, und bildet mit dem Schwefelmetall eine eigene Verbindung (Manganoxydul). Manche Metalloxyde erleiden keine Veränderung durch Glühen mit Schwefel; erhitzt man sie dagegen mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und gleichviel Schwefel (woraus sich Fünffach-Schwefelkalium erzeugt) zuerst gelinde, dann, wenn die Kohlensäure ausgetrieben ist, im bedeckten Porcellantiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum Rothglühen, so zieht Wasser aus der erkalteten Masse das Schwefelkalium, während das andere Schwefelmetall als ein glänzendes krystallinisches Pulver unaufgelöst bleibt. Auf diese Weise gelang es BERZELIUS, die Verbindung des Ceriums, Chroms und Urans mit Schwefel darzustellen. Wahrscheinlich verwandelt sich hierbei ein Theil des Fünffachschwefelkaliums mit dem andern Metalloxyd in schwefelsaures Kali und in das andere Schwefelmetall. — 4. Man leitet über das glühende Metalloxyd die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs. — Hierbei bildet der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Metalloxyds Kohlenoxyd oder Kohlensäure, und der Schwefel tritt an das reducirte Metall. — 5. Man zersetzt ein Metalloxyd durch Hydrothionsäure. — Besteht das Metalloxyd aus 1 M.G. Metall und 1 Sauerstoff, so wird sich das 1 M.G. Sauerstoff mit 1 Wasserstoff und 1 Metall mit 1 Schwefel vereinigen, also Einfach-Schwefelmetall erzeugen (Bleioxyd), wofern dieses nicht in der Hitze dem hydrothionsauren Gase noch mehr Schwefel entzieht (Kali); ein Metalloxyd, welches $1\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff hält, zersetzt dagegen $1\frac{1}{2}$ M.G. Hydrothionsäure, und erzeugt $1\frac{1}{2}$ M.G. Wasser und 1 M.G. Anderthalb-Schwefel-Metall (arsenige Säure); ein Metalloxyd, welches nur $\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff hält (Kupferoxydul), wird zu Halb-Schwefel-Metall u. s. w.; kurz, soviel M.Gewichte Sauerstoff mit dem Metall verbunden gewesen waren, eben soviel M.Gewichte Schwefel werden durch die Hydrothionsäure an dasselbe übergetragen. Die Zersetzung zwischen Metalloxyd und Hydrothionsäure erfolgt bei mehreren Metalloxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur (Bleioxyd), indem man gasförmige oder wässerige Hydrothionsäure mit Bleioxyd oder einem ähnlichen Metalloxyd, oder ein in Wasser gelöstes hydrothionsaures Salz mit der Auflösung des Bleioxyds oder eines ähnlichen Metalloxyds zusammenbringt; bei andern in höherer (Kali), entweder, indem man über das erhitzte reine oder kohlensaure Metalloxyd hy-

drothionsaures Gas streichen läfst, so lange Wasserbildung bemerkt wird, oder indem man das hydrothionsaure Metalloxyd bei abgehaltener Luft erhitzt (vgl. *S.* 319 u. 321). — 6. Man zersetzt ein Metalloxyd durch hydrothionige Säure. — Da diese 5 M.Gewichte Schwefel auf 1 Wasserstoff enthält, so werden, während sich 1 M.G. Sauerstoff des Metalloxyds mit dem 1 M.G. Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt, 5 M.Gewichte Schwefel auf 1 Metall kommen. Es bildet sich also entweder Fünffach-Schwefel-Metall, oder, da nur wenige Metalle mit 5 M.Gewichten Schwefel verbindbar sind, ein Gemenge von Einfach-Schwefel-Metall und freiem Schwefel. Die Einwirkung zwischen hydrothioniger Säure und Metalloxyd erfolgt theils in der Kälte, beim Zusammenbringen eines hydrothionigsauren Alkali's mit der Auflösung eines solchen Metalloxyds in einer andern Säure, welches der Zersetzung durch hydrothionige Säure in der Kälte fähig ist; theils beim Erhitzen eines hydrothionigsauren Salzes bei abgehaltener Luft, so lange sich Wasser entwickelt. — 7. Man läfst Wasserstoffgas oder Kohle in der Glühhitze auf unterschwefligsaure, schwefligsaure oder schwefelsaure Metalloxyde einwirken (vgl. *S.* 299 u. 311). — Ob hierbei dem Metalloxyd der Sauerstoff gänzlich entzogen wird, hierauf hat nicht blofs die Natur des Metalloxyds Einflufs, sondern auch die Temperatur. Denn während nach Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 229) durch Weifsglühen der schwefelsauren fixen Alkalien in einem mit Kohle gefütterten Tiegel reines Schwefelmetall erhalten wird, so bleibt nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 30, 24) in der Rothglühhitze ein Theil des Alkali's unzersetzt, um so mehr, je niedriger die Temperatur, und es bildet sich ein Gemisch von Alkali und einem Schwefelmetall, welches mehr als 1 M.G. Schwefel enthält, und sich daher mit gelber Färbung im Wasser auflöst.

Die Schwefelmetalle sind fest; fast alle spröde; meistens krystallisirbar; ihr spec. Gewicht beträgt nach Thomson fast immer weniger, als das durch Rechnung sich ergebende Mittel; einige zeigen Metallglanz und Undurchsichtigkeit, *Kiese;* andere sind ohne Metallglanz und durchscheinend, *Blenden.* Die Schwefelverbindungen der leichtflüssigen Metalle sind schwerer, die der strengflüssigen sind leichter schmelzbar, als das Metall. Meistens sind sie minder verdampfbar, als das reine Metall.

Einige Metalle verlieren den Schwefel in höherer Temperatur (Gold), andere lassen ihn, selbst in der höchsten

Hitze gar nicht (Zink), oder, wenn sie mehr als 1 M.G. Schwefel enthalten (Eisen), nur zum Theil fahren. — Trockenes Sauerstoffgas wirkt nicht auf die Schwefelmetalle bei der gewöhnlichen Temperatur; feuchtes verwandelt mehrere (Eisen) langsam in schwefelsaure Metalloxyde. In der Hitze der Luft oder dem Sauerstoffgas ausgesetzt, geben sie entweder schwefligsaures Gas und Metall (Silber); oder schwefligsaures Gas und Metalloxyd (Antimon, Wismuth, Zinn, auch Eisen, bei zu grofser Hitze); oder schwefelsaures Metalloxyd (Alkalimetalle, und, bei sehr schwacher Glühhitze, Eisen). — Die leichten Schwefelmetalle, so weit man sie kennt, lösen sich im Wasser zu hydrothion- oder hydrothionig-sauren Metalloxyden auf, indem das Metall aus dem Wasser 1 M.G. Sauerstoff aufnimmt, und 1 M.G. Wasserstoff des Wassers auf den Schwefel überträgt. Beträgt dieser 1 M.G., so bildet sich Hydrothionsäure; bei 5 M.Gewichten Schwefel hydrothionige. Bei mehr als 1 und weniger als 5 M.Gewichten Schwefel auf 1 Metall bildet sich ein Gemisch von hydrothion- und von hydrothionigsaurem Alkali; namentlich ist anzunehmen, dafs die Auflösung des Doppelt-Schwefelkaliums in Wasser, wenn sie keine besondere Säure enthält (vgl. *S.* 321) 3 M.Gewichte hydrothion- und 1 M.G. hydrothionig-saures Kali hält; die des Dreifach-Schwefelkaliums beide Salze in gleicher Zahl der M.Gewichte; und die des Vierfach-Schwefelkaliums 1 M.G. hydrothion- und 3 M.Gewichte hydrothionig-saures Kali. Die meisten schweren Schwefelmetalle bleiben im Wasser unverändert, bis auf wenige (Scheel, Molybdän, Arsenik), welche, in fein vertheiltem Zustande dem Wasser dargeboten, sich darin zu hydrothionsauren Salzen lösen, hieraus jedoch durch Zusatz von Hydrothionsäure und andern Säuren wieder als Schwefelmetalle gefällt werden. Viele Schwefelmetalle zersetzen sich mit wässrigen Säuren in Metalloxyde, welche mit der Säure in Verbindung treten, und in sich entwickelnde Hydrothionsäure. — Viele nicht in Wasser lösliche Schwefelmetalle (Arsenik, Antimon) lösen sich in wässrigen hydrothionsauren Alkalien, und werden daraus wieder durch stärkere Säuren als Schwefelmetalle gefällt. Nimmt man an, dafs sie sich dabei durch Zersetzung von Wasser in hydrothionsaure Metalloxyde verwandeln, so enthält die Lösung ein

Doppelsalz, nämlich die Verbindung des hydrothionsauren Alkali's mit einem andern hydrothionsauren Metalloxyd. Das Schwefel-Mangan, -Zink, -Blei, -Eisen, -Kupfer und -Silber sind nicht in hydrothionsauren Alkalien löslich. Auch in reinen wässrigen Alkalien lösen sich mehrere Schwefelmetalle auf. Sie verwandeln sich durch das Wasser in hydrothionsaures Metalloxyd; ein Theil des Alkali's verbindet sich mit Metalloxyd, der andere mit Hydrothionsäure, und das so gebildete hydrothionsaure Alkali löst den unzersetzten Theil des anderen hydrothionsauren Metalloxyds wieder zu einem Doppelsalze auf. — Nach der *S.* 243 beleuchteten Ansicht ist das wässrige hydrothionsaure Alkali als wässriges Schwefelmetall zu betrachten; dieses vereinigt sich mit dem andern zu einem zusammengesetzten Schwefelmetall, das sich als solches in Wasser löst. Wirkt wässriges Alkali auf Schwefelmetall ein, so tritt ein Theil des Alkali's seinen Sauerstoff an einen Theil des andern Metalls ab, und das so gebildete Metalloxyd tritt mit dem unzersetzten Alkali in Verbindung; das mit Schwefel verbundene Alkalimetall dagegen vereinigt sich mit dem unzersetzten andern Schwefelmetall zu einem in Wasser löslichen zusammengesetzten Schwefelmetall.

— Wasserstoffgas, in der Glühhitze über Schwefelmetall geleitet, entzieht unter Bildung von hydrothionsaurem Gas bloſs dem Antimon, Wismuth und Silber sämmtlichen Schwefel; dem Zinn nur einen Theil. Keinen Schwefel entzieht der Wasserstoff dem Einfach-Schwefel-Zink, -Blei, -Eisen und -Nickel und dem Halb-Schwefel-Kupfer. Rose (*Pogg.* 4, 109). — Mehrere Schwefelmetalle, mit Kohle geglüht, zersetzen sich in Schwefelkohlenstoff und in zurückbleibendes oder verdampfendes Metall, oder in ein Schwefelmetall von geringerem Schwefelgehalt.

Einige Schwefelmetalle sind verbindbar mit Hydrothionsäure; einige mit Schwefelkohlenstoff (*S.* 328); einige mit dem Oxyde desselben Metalles (Antimon) oder mit dem kohlensauren oder schwefelsauren Oxyde desselben (Kalium). Auſserdem gehen die Schwefelmetalle mannigfache, meistens proportionirte Verbindungen unter einander ein, von denen mehrere in der Natur vorkommen. — Berzelius unterscheidet solche zusammengesetzte Schwefelmetalle, in welchen beide Metalle einen mehr elektropositiven Charakter besitzen (Kupferkies, aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen zusammengesetzt), und solche, in welchen das eine Metall elektronegativer ist, und mit Sauerstoff

Säure zu bilden vermag (Scheel, Molybdän, Arsenik, Antimon, Tellur, Zinn, Gold, Platin, Rhodium). (Doch möchte keine scharfe Gränze gezogen werden können). Die letzteren nennt Berzelius *Schwefelsalze* *). In ihnen ist der Sauerstoff, der in den eigentlichen Salzen vorkömmt, durch eine gleiche Zahl von M.Gewichten Schwefel vertreten, d. h. das elektronegative Metall enthält darin ebensoviel M.Gewichte Schwefel, als es Sauerstoff braucht, um eine Säure zu bilden, und das elektropositive Metall soviel M.Gewichte Schwefel, als es Sauerstoff braucht, um zur Salzbasis zu werden. vgl. vorzüglich Arsenik und Antimon.

Auch mit Iod- und Chlor-Metallen sind einige Schwefelmetalle vereinbar. — Nur sehr wenige lösen sich in Weingeist.

F. Mit mehreren organischen Stoffen, wie mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Harzen u. s. w.

Siebentes Kapitel.

Selen.

Berzelius. *Schw.* 23, 309 u. 430.
Buch u. Wöhler. *Gilb.* 69, 264.
Scholz. *Schw.* 38, 231.
Pleischl. *Schw.* 39, 348; ferner *Kastn. Arch.* 4, 339.
J. v. Lewenau Abh. über das Selen. Wien 1823.
H. Rose. *Pogg.* 3, 271.
Stromeyer. *Pogg.* 2, 403; auch *Schw.* 43, 444; auch *Kastn. Arch.* 4, 325.

Synonyme. Selenium, Selène, Selenium.

Geschichte. Von Berzelius 1818 entdeckt und ausführlich untersucht. Alle hier aufgezeichnete Thatsachen, bei denen nicht

*) Berzelius unterscheidet (in s. Lehrb. 1825, 1, 697) dreierlei Arten von Salzen, nämlich: 1. *Sauerstoffsalze*, oder Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Salzbasen. — 2. *Haloidsalze*, oder Verbindungen von Salzbildern mit Metallen. Zu den Salzbildern rechnet er Schwefel, Iod, Chlor, Fluor, Cyan u. s. w. Also ist Schwefelkalium ein Haloidsalz an und für sich, und nicht erst, sofern es etwa in Berührung mit Wasser zu hydrothionsaurem Kali wird; im Gegentheil löst sich das Schwefelkalium nach dieser Ansicht als solches im Wasser auf. — 3. *Schwefelsalze*, d. h. Verbindungen elektronegativer Schwefelmetalle mit elektropositiven Schwefelmetallen. Bei der Annahme dieser 3 Classen von Salzen möchte es schwer werden, eine genügende Definition von Salz im Allgemeinen zu geben, ja es scheint durch die Ausdehnung, die dem Begriff Salz hierbei gegeben ist, der Begriff: Salz, und der Begriff: chemische Verbindung, gleichbedeutend zu werden.

ein anderer Chemiker genannt worden ist, verdanken wir BERZELIUS.

Vorkommen. Im Selenkupfer, mit Kupfer; im Eukairit, mit Kupfer und Silber, BERZELIUS; im Selenblei, mit Blei; im Selenkupferblei und im Selenbleikupfer, mit Blei und Kupfer; im Selenquecksilberblei, mit Blei und Quecksilber, H. ROSE; im Selenkobaltblei, mit Blei und Kobalt, STROMEYER, H. ROSE; aufserdem in sehr kleinen Mengen im Fahluner Schwefelkies (indem hieraus selenhaltiger Schwefel destillirt, und dieser zu Gripsholm zur Darstellung des englischen Vitriolöls gebraucht wird, bildet sich in dem Bleihause ein selenhaltiger Bodensatz), BERZELIUS; desgleichen im Schwefelkies von Kraslitz in Böhmen, BUCH u. WÖHLER; aus diesem wird Eisenvitriol und daraus rauchendes Vitriolöl bereitet, welches beim Verdünnen des Vitriolöls mit Wasser Selen fallen läfst, L. GMELIN (*Gilb.* 65, 206); auch im Schwefelkies von Luckawitz in Böhmen (dieser liefert einen Schwefel, der bei der Verwendung zu englischem Vitriolöl einen ähnlichen, nach LEWENAU 7,8 Procent Selen liefernden, Selenschlamm im Bleihause absetzt, wie der Fahluner Schwefel, SCHRATTENBACH, SCHOLZ, PLEISCHL); auch im Schwefelkies, aus welchem das Vitriolöl in Nordhausen und Bodenmais bereitet wird, BUCH (*N. Tr.* 3, 1, 435), MÜLLER (*Br. Arch.* 2, 235), H. v. MEYER (*Kastn. Arch.* 6, 332); im Kupferkies von Paris Mountain auf Anglesea und dem daraus bereiteten Vitriolöl, EDM. THOMSON (*Phill. Ann.* 9, 52); im Molybdänkies von Schlackenwalde, PLEISCHL; und in den Tellurerzen, BERZELIUS, SCHOLZ.

Darstellung. 1. Aus dem Selenschlamme der Gripsholmer Schwefelsäure-Fabrik. Dieser röthliche Bodensatz besteht aus Selen, Schwefel, Arsenik, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Man mengt ihn nach dem Trocknen mit Salpetersalzsäure zu einem Teige, den man gelinde erwärmt, fügt nach 48 Stunden, wo die rothe Farbe in die grünlichgelbe übergegangen und alles Selen gelöst ist, Wasser hinzu, fällt hierauf das Bleioxyd durch Schwefelsäure, filtrirt und wäscht lange aus, und leitet durch das dunkelgelbe, mit dem Waschwasser gemischte Filtrat Hydrothionsäure, welche ein Gemeng von Selenschwefel und von Schwefelmetallen niederschlägt. Man löst den ausgewaschenen und ausgedrückten Niederschlag in erwärmter Salpetersalzsäure und verdünnt die Auflösung mit Wasser, wo selensaures Zinnoxyd niederfällt, aus welchem durch Erhitzen in einer Re-

torte alle Selensäure sublimirt erhalten werden kann. Die Flüssigkeit wird durch salzsauren Baryt von der erzeugten Schwefelsäure befreit, filtrirt, hierauf durch Abdampfen von einem Theil der Salzsäure befreit, dann in einer Retorte bis zur Trockne destillirt, und dann noch stärker erhitzt (der in der Retorte bleibende Rückstand hält selensauren Baryt, Zinnoxyd und Kupferoxyd und arseniksauren Baryt); aus der übergehenden, Selensäure haltenden Flüssigkeit schlägt man das Quecksilber- und Zinn-Oxyd durch überschüssiges Kali nieder (ein wenig Quecksilber bleibt ungefällt). Das so erhaltene selensaure Kali wird mit Salmiak in einer Retorte erhitzt, wo sich Wasser, Stickgas, Ammoniak, Salmiak und etwas Selen entwickelt, und eine Salzmasse bleibt, die beim Auflösen in Wasser das Selen zurückläfst (wäre hierbei schwefelsaures Ammoniak gegenwärtig, so würde das Selen mit Schwefel verunreinigt). Dieses wird ausgesüfst, getrocknet und sublimirt. Berzelius.

2. Aus dem Selenschlamme von Lukawitz. a. Man destillirt ihn in einer Tubulatretorte mit Salpetersalzsäure, giefst oftmals frische Salpetersäure hinzu, und destillirt endlich bis zur Trockne. Man zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus, versetzt das abgedampfte Filtrat mit schwefligsaurem Ammoniak, welches die Fällung des Selens veranlafst. Dieses, erst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, wird getrocknet und durch Destillation in einer Glasretorte völlig gereinigt. Scholz. — b. Man bringt den getrockneten Selenschlamm in eine Porcellanröhre, und leitet, während man mit der Erhitzung nur so allmälig steigt, dafs die Masse nicht zum Schmelzen kömmt, getrocknetes Chlorgas darüber. Die entstandenen Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel werden am anderen Ende in einem Wasser haltenden Gefäfse aufgefangen, und diese Flüssigkeit, vom niedergeschlagenen selenhaltigen Schwefel abfiltrirt, wird durch schwefligsaures Kali gefällt. Nach dieser, zuerst von H. Rose bei der Analyse der Selenerze angewandten Methode, habe ich reines Selen erhalten.

3. Aus dem Kraslitzer Vitriolöl. Man verdünnt dasselbe mit der doppelten Menge Wasser, trennt den Niederschlag, welcher Selen nebst einer, noch nicht genauer bestimmten, metallischen Materie enthält, durch Decanthiren und Auswaschen von der Schwefelsäure, trocknet ihn und reinigt ihn durch Destillation. Die Ausbeute ist sehr gering. Gm.

Eigenschaften. Scheint aus wässerigem hydroselensauren Ammoniak nach Berzelius in Würfeln oder Parallelepipeden zu krystallisiren; Pleischl erhielt bei der Sublimation des Selens schöne, spiefsige Krystalle, denen des Schwefels ähnlich, im Retortenhalse. Spec. Gewicht 4,3 bis 4,32. Spröde, wie Glas, nicht hart, leicht zu ritzen und zu pulvern; nach raschem Erkalten der geschmolzenen Masse von muschligem, glänzenden, nach langsamen von körnigem, matten Bruche. In sehr vertheiltem Zustande (aus einer kalten wässerigen Flüssigkeit niedergeschlagen) scharlachroth; vereinigt sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem erst dunkelrothen, dann dunkelbraunen dichtern Pulver; bei zusammenhängender Oberfläche, z. B. durch Schmelzen, bald dunkelbraun, bald dunkelbleigrau und metallglänzend. In dünnen Lagen mit blutrother Farbe durchscheinend. — Wird in der Wärme weich, bei 100° halb, bei etwas höherer Temperatur ganz flüssig; bleibt beim Erkalten lange weich, wie Siegellack bearbeitbar und in lange elastische Fäden ziehbar. Siedet unter der Glühhitze; die Farbe des Dampfes ist dunkler gelb, als die des Chlorgases, heller gelb, als die des Schwefeldampfs; der Dampf riecht nicht nach Rettig, er verdichtet sich in engen Gefäfsen zu metallischglänzenden Tropfen, in weiten zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu einem rothen Nebel. Das Selen leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricität, läfst sich dennoch durch Reiben nicht elektrisch machen.

Verbindungen des Selens.

Selen und Sauerstoff.

Das Selen zeigt geringere Affinität gegen den Sauerstoff, als der Schwefel; beim gelinden Erhitzen an der Luft ver-

dampft es unverändert, und nur beim stärkeren, z. B. durch Berührung mit einer Flamme, verbrennt es an der Luft mit röthlichblauer, im Sauerstoffgase mit unten weifser, oben blaugrüner Flamme zu Oxyd und zu Säure.

A. Selenoxyd.

Bildet sich neben etwas Selensäure beim Verbrennen des Selens in Luft oder Sauerstoffgas; bildet sich nur in geringer Menge beim Erhitzen von Selen mit Selensäure, welche beide gröfstentheils unverändert sublimirt werden; in gröfserer beim Auflösen des Schwefelselens in erhitzter Salpetersalzsäure, deren Gehalt an Salpetersäure zur Oxydation des Schwefelselens nicht hinreichend ist. — Man erhält das Selenoxydgas im mit Sauerstoffgas gemengten Zustande durch Verbrennen des Selens in einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gefäfse, und Hinwegnehmen der zugleich gebildeten Selensäure durch Schütteln mit Wasser.

Farbloses Gas, von durchdringendem Rettiggeruch, so dafs $^1/_{50}$ Gran Selen hinreicht, durch Verbrennen ein Zimmer mit dem Rettiggeruch zu füllen. Röthet nicht Lackmus.

Nur wenig von Wasser absorbirbar, dem es seinen Geruch, aber keinen Geschmack mittheilt; von wässrigen Alkalien nur in Verhältnifs ihres Gehalts an Wasser verschluckbar. Die wässerige Lösung wird nicht durch Hydrothionsäure gefällt.

B. Selensäure.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Selens in Luft oder Sauerstoffgas, neben dem Oxyd. — 2. Bei der Behandlung des Selens mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure. Kalte Salpetersäure wirkt fast gar nicht, erhitzte wirkt lebhaft ein; noch schneller die Salpetersalzsäure.

Darstellung. 1. Man erhitzt das Selen in einer Glaskugel bis zum Kochen, und leitet Sauerstoffgas darüber hinweg, wo Verbrennung erfolgt und die Selensäure sich sublimirt. — 2. Man löst das Selen in erwärmter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure auf, und erhitzt die Flüssigkeit in einer Re-

torte, wo zuerst Salpeter- und Salz-Säure überdestilliren, und später die Selensäure sich sublimirt.

Eigenschaften. Sublimirt sich in weifsen, oft 2 Zoll langen, 4seitigen Nadeln von einem besonderen Glanze, oder bei zu grofser Wärme des Ortes, wo sie sich anlegt, als eine dichte durchscheinende weifse Masse. — Bei gewöhnlichem Luftdruck nicht schmelzbar; verdampft schwieriger, als Salz- und Salpeter-Säure, leichter, als Vitriolöl, und bildet einen, wie Chlorgas gefärbten Dampf. — Schmeckt rein sauer, hinterher brennend; hat in Dampfgestalt einen stechendsauren Geruch.

	M.G.			Berzelius
Selen	1	40	71,43	71,261
Sauerstoff	2	16	28,57	28,739
Selensäure	1	56	100,00	100,000

Zersetzungen. 1. Die mit Ammoniak verbundene Selensäure tritt in der Hitze ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Ammoniaks ab, so dafs hierbei Stickstoff und Selen frei wird. Hierauf beruht die Abscheidung des Selens aus selensaurem Kali durch Erhitzen desselben mit salzsaurem Ammoniak, wo sich durch doppelte Affinität anfangs selensaures Ammoniak erzeugt. — 2. Schweflige Säure, mit wässriger Selensäure, oder schwefligsaures Ammoniak oder Kali, mit Salzsäure-haltiger Selensäure $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, oder dem Sonnenlichte ausgesetzt, schlägt das Selen in rothen Flocken nieder. — 3. Die mit Säuren, wie mit Salzsäure, gemischte Selensäure setzt auf Eisen oder Zink das Selen als eine dunkelkupferrothe Haut, und in rothen, braunen oder schwärzlichgrauen Flocken ab, je nach der Temperatur; bei Gegenwart von Schwefelsäure ist das sich absetzende Selen schwefelhaltig. — 4. Mit Selen erhitzt, bleibt die Selensäure gröfstentheils unverändert, sich nur einem geringen Theile nach in Selenoxyd verwandelnd. — 5. Ohne Zweifel tritt sie in der Hitze an Wasserstoff, Kohlenstoff, Boron, Phosphor und Schwefel, an organische Stoffe und an viele Metalle ihren Sauerstoff ab.

Verbindungen. a. Mit Wasser bildet die Selensäure:

α. *Selensäurehydrat.* — Krystallisirt aus der heiſsen wässrigen Auflösung beim langsamen Erkalten in groſsen, der Länge nach gestreiften, dem Salpeter sehr ähnlichen Krystallen; beim raschen Erkalten in kleinen Körnern. Bildet sich auch beim Aussetzen der Krystalle der trockenen Säure an die Luft, welche durch Anziehen von Feuchtigkeit ihren Glanz verlieren, und, ohne feucht zu werden, zusammenkleben. — Das Hydrat entwickelt beim Erhitzen zuerst das Wasser; erst bei viel stärkerem sublimirt sich dann die trockene Selensäure.

β. *Wässerige Selensäure.* — Die Selensäure löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; in heiſsem fast in jedem Verhältniſs.

b. Mit den Salzbasen vereinigt sie sich zu den *selensauren Salzen, Seleniates.* Ihre Affinität zu den Salzbasen ist beträchtlich, jedoch scheint sie immer der Schwefelsäure, in den meisten Fällen auch der Salz- und Salpeter-Säure nachzustehen. Es giebt einfach-, doppelt- und 4fach-saure, und sehr wenige basische selensaure Salze. Die einfach-selensauren Alkalien reagiren immer alkalisch, sie zeigen keinen der Säure eigenthümlichen, sondern einen rein salzigen Geschmack. Die doppelt-selensauren Salze (die sich jedoch bei Blei-, Kupfer- und Silber-Oxyd und bei Quecksilberoxydul nicht hervorbringen lassen) reagiren sauer. Vereinigt man ein Alkali mit soviel Selensäure, daſs die Flüssigkeit sich gegen Pflanzenfarben neutral verhält, so liefert sie beim Abdampfen Krystalle von einfach- und von doppelt-selensaurem Alkali. Vierfach-selensaure Salze kommen nur bei den Alkalien vor. — In der Hitze lassen manche selensaure Metalloxyde alle Säure fahren, andere einen Theil, andere gar keine. Die selensauren Salze entwickeln beim Glühen mit Kohle, ohne Verpuffung, Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas, und werden entweder unter Entwicklung von wenig Selendampf in Selenmetalle verwandelt, wie bei den fixen Alkalien und vielen schweren Metalloxyden, oder sie entwickeln

alles Selen, wie bei den Erden. — Das einfach-selensaure Ammoniak, Kali und Natron ist in Wasser löslich, die übrigen einfach-sauren Salze sind schwer oder gar nicht löslich.

Selen und Wasserstoff.

Hydroselensäure.

Bildung. Bei Zersetzung eines Selenmetalls durch Wasser oder eine wässrige Säure. Nach Pleischl entwickelt sich auch bei der Sublimation von mit Wasser befeuchtetem Selen etwas Hydroselensäure.

Darstellung. Man übergiefst Selenkalium oder Seleneisen mit wässeriger Salzsäure, und fängt das sich beim Erhitzen entwickelnde Gas über Quecksilber auf.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Im Anfange riecht dasselbe der Hydrothionsäure und der Blausäure ähnlich; hierauf folgt eine stechende, zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in allen Theilen, die das Gas berührte; durch eine Blase des Gases werden die Augen entzündet, der Geruch für mehrere Stunden aufgehoben, und häufig ein anhaltender Schnupfen oder trockner peinlicher Husten hervorgebracht.

	M.G.		...	Berzelius
Selen	1	40	97,56	97,4
Wasserstoff	1	1	2,44	2,6
Hydroselensäure	1	41	100,00	100,0

Verbindungen. a. *Wässrige Hydroselensäure.* Das Wasser absorbirt das hydroselensaure Gas reichlicher, als das hydrothionsaure Gas. Man läfst zu dem über Quecksilber befindlichen Gase ausgekochtes Wasser treten. — Farblose Flüssigkeit, von schwachem Geruch und von hepatischem Geschmack; röthet Lackmus; färbt die Haut dauerhaft braun. — Der Luft ausgesetzt, trübt und röthet sie sich von oben nach unten, und läfst, unter gänzlicher Zersetzung, das Selen als ein rothes Pulver fallen. Wird durch sehr wenig Salpetersäure selbst in 12 Stunden nicht zersetzt. Zersetzt sich mit den meisten in Säuren gelösten schweren Metalloxyden zu Wasser und Selenmetallen, welche mit brauner oder schwarzer Farbe niederfallen; nur Cerium, Mangan und Zink

werden als hydroselensaure Salze mit fleischrother Farbe gefällt.

b. Mit den Salzbasen erzeugt sie die *hydroselensauren Salze, Hydroseleniates*. Man erhält sie: 1. durch Hindurchleiten des hydroselensauren Gases durch die in Wasser gelösten oder vertheilten, in Woulfe'schen Flaschen befindlichen, Salzbasen; 2. durch Auflösen einiger Selenmetalle, Kalium, in Wasser; 3. durch doppelte Affinität, indem man ein wässriges hydroselensaures Alkali mit einem andern Salze versetzt; 4. Beim Kochen von Selen mit wässrigem Alkali bildet sich wässriges selen- und hydroselen-saures Alkali, mit einem, durch Wasser fällbaren, Ueberschufs von Selen. Mit den schweren Metalloxyden, mit Ausnahme des Cerium- und Zink-Oxyds und des Manganoxyduls, und vielleicht des Uranoxyds, läfst sich jedoch die Hydroselensäure nicht vereinigen, weil sie sich mit ihnen sogleich in Selenmetall und Wasser zersetzt. Die hydroselensauren Alkalien sind rothbraun oder roth; jedoch rührt diese Farbe vielleicht von etwas überschüssigem Selen her, da der hydroselensaure Kalk farblos erhalten werden kann. Sie schmecken und riechen den hydrothionsauren Alkalien ähnlich, und färben die Haut, je nach der Concentration ihrer Auflösung, dauerhaft gelb, braun oder schwarz. An der Luft werden sie zerstört, indem sich ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt, und sich das Selen als eine metallglänzende Haut absetzt. Sie sind, so wie die hydroselensaure Bittererde, in Wasser löslich. — Die übrigen Erden und die schweren Metalloxyde, mit Hydroselensäure verbunden, sind blafsroth, dunkeln an der Luft durch eintretende Zersetzung und sind nicht in Wasser löslich.

Selen und Kohlenstoff.

Berzelius vermuthet nach einigen Beobachtungen über die Zersetzung der selensauren Alkalien durch Kohle, dafs eine Verbindung des Selens mit Kohlenstoff existirt.

Selen und Phosphor.

Selenphosphor. — Beide Stoffe sind bei der Schmelzhitze des Phosphors nach allen Verhältnissen mischbar. Phos-

phor, mit viel Selen verbunden, stellt eine dunkelbraune glänzende, leicht schmelzbare Masse von muschligem Bruche dar; überschüssiger Phosphor entwickelt sich bei der Destillation, mit wenig Selen verbunden, in rothen, durchscheinenden Tropfen, die nach dem Erkalten bräunlichgelbe Farbe und krystallinisches Gefüge erhalten. Erwärmtem Wasser theilt der Selenphosphor etwas Hydroselensäure mit; in erhitztem wässrigen Kali löst er sich zu hydroselensaurem und zu phosphorsaurem Kali auf.

Selen und Schwefel.

Selenschwefel. — Schwefel und Selen lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. — Eine Verbindung von 1 M.G. Selen auf 2 M.G. Schwefel erhält man, wenn man durch wässrige Selensäure hydrothionsaures Gas leitet, und die Abscheidung des Selenschwefels durch Zusatz von etwas Salzsäure befördert. Derselbe erscheint als ein citrongelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einer pomeranzengelben elastischen Masse zusammenbegiebt; er wird bei 100° weich und schmilzt einige Grade über 100°; bei noch höherer Temperatur kocht er und geht als eine durchsichtige pomeranzengelbe, dem Operment ähnliche Materie über. Beim Verbrennen an der Luft erzeugt er zuerst vorzüglich schweflige Säure, dann Selenoxyd; bei unvollkommenem Luftzutritt verdampft etwas unverbranntes Selen. Salpetersäure zersetzt den Selenschwefel nur schwierig, Salpetersalzsäure leichter; es bleibt dabei schmutziggelber Schwefel, der einen Theil des Selens hartnäckig zurückhält. Er löst sich in wässrigen reinen und hydrothionsauren Alkalien mit dunkler Pomeranzenfarbe auf (als Hydroselensäure, hydrothionige Säure und unterschweflige Säure?), und wird daraus durch Säuren wieder als Selenschwefel gefällt. — Ein Gemisch aus 100 Selen auf 1 Schwefel ist leichtflüssiger, röther und durchsichtiger als reines Selen, wird bei stärkerem Erhitzen dickflüssig, schwarz und undurchsichtig, nach einiger Abkühlung wieder dünnflüssiger, dunkelroth und

durchscheinend. — 100 Schwefel werden durch 1 Selen schmutziggelb.

Fernere Verbindungen des Selens.

A. Mit Chlor.

B. Mit Metallen. Die *Selenmetalle* erhält man 1. durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei oft eine Feuerentwicklung erfolgt, die jedoch nicht so lebhaft ist, wie bei der Verbindung des Schwefels mit denselben Metallen; — 2. durch Fällung der meisten in Säuren gelösten schweren Metalloxyde mittelst der Hydroselensäure, oder eines hydroselensauren Alkali's, oder durch Erhitzen eines hydroselensauren Metalloxyds. — 3. Durch Erhitzen von Selen mit reinen oder kohlensauren Metalloxyden, wobei ein Theil des Selens in Selensäure verwandelt wird. So erzeugen die Alkalien, mit Selen geschmolzen, selensaures Alkali und Selenmetall. Berzelius. (*Schw.* 34, 79). — Die Verbindungen des Selens mit den Alkalimetallen sind roth, die übrigen sind meistens metallglänzend, und meistens schmelzbarer, als die in ihnen enthaltenen Metalle. Beim Glühen an der Luft verbrennt ihr Selen mit röthlichblauer Flamme und Rettiggeruch. In Salpetersäure lösen sie sich schwieriger als die reinen Metalle, Selenquecksilber fast gar nicht. — Chlor zersetzt sie in der Hitze in Chlorselen und in Chlormetall. Wasser löst einige derselben zu hydroselensauren Metalloxyden auf.

C. Das Selen ist mit fetten Oelen und mit Wachs, nicht mit flüchtigen Oelen verbindbar.

Achtes Kapitel.

Ĭōd.

Courtois, Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 88, 304; auch *Gilb.* 48, 367.

H. Davy. *J. Phys.* 77, 456; auch *Ann. Chim.* 88, 322; auch *Gilb.* 48, 32. — Ferner: *Schw.* 11, 68; auch *Gilb.* 48, 19. — Ferner:

Schw. 11, 234. — Ferner: *Ann. Chim.* 92, 89. — Ferner: *Schw.* 16, 343; auch *Ann. Chim.* 96, 289.

Vauquelin. *Ann. Chim.* 90, 239; auch *Schw.* 13, 394; 14, 44; auch *Gilb.* 48, 305.

Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 88, 311; auch *Gilb.* 48, 24. Ferner: *Ann. Chim.* 88, 319; auch *Gilb.* 48, 372. — Ferner: *Ann. Chim.* 91, 5; auch *Schw.* 13, 384; 14, 35; auch *Gilb.* 49, 1 u. 211.

Colin. *Gilb.* 48, 280.

Colin u. Gaultier de Claubry *Ann. Chim.* 90, 87; auch *Gilb.* 48, 297; auch *Schw.* 13, 453.

Accum, Fischer, Garden. *Gilb.* 48, 5.

Thomson. *Gilb.* 48, 277.

Faraday. *Phil. Ann.* 2, 118; auch *N. Tr.* 6, 1, 309; im Ausz. *Schw.* 31, 488. — Ferner: *Qu. J. of. Sc.* 13, 429; auch *Schw.* 36, 237. — Ferner: *Pogg.* 5, 325.

Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 20, 165; auch *Schw.* 35, 493. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 22, 172; auch *Schw.* 41, 416; auch *N. Tr.* 9, 1, 98. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 25, 311; auch *Schw.* 41, 436; auch *Kastn. Arch.* 2, 1.

Taddei. *Brugn. Giorn.* 16, 65 u. 167.

Ferrari u. Frisiani. *Brugn. Giorn.* 15, 241.

Scanlan. *Schw.* 45, 382.

Houton Labillardière. *Ann. Chim. Phys.* 6, 304; auch *Gilb.* 68, 253; auch *N. Tr.* 3, 1, 189.

Ueber das Vorkommen des Iods s.: Fyfe. *Edinb. Phil. J.* 1819; auch *Gilb.* 66, 241; auch *Ann. Chim. Phys.* 12, 405. — Gaultier de Claubry. *Ann. Chim. Phys.* 13, 298; auch *N. Tr.* 5, 1, 371. — Straub. Schweiz. Naturwiss. Anzeiger. *Jahrg.* 3, 59; auch *Gilb.* 66, 249. — Stratingh. *Repert.* 15, 282. — Angelini. *Schw.* 36, 319; auch *Gilb.* 73, 333. — Cantu. *Mem. de Turin* 29, 221; auch *Schw.* 41, 351; auch *Kastn. Arch.* 5, 127. — Egidi. *Brugn. Giorn.* 18, 240; auch *Schw.* 45, 128. — Balard. *Ann. Chim. Phys.* 28, 178; auch *Schw.* 44, 350; auch *Kastn. Arch.* 5, 126. Chevallier. *J. Pharm.* 8, 409. — Göbel. *Repert.* 11, 44. — Meyer, Happ und Holl. *N. Tr.* 5, 2, 430; 6, 1, 304; 7, 2, 137. — Krüger. *Schw.* 32, 292; 37, 444; *Br. Arch.* 11, 383. — Meissner. *Schw.* 43, 68. — John. *Schw.* 45, 128; *Kastn. Arch.* 4, 323. — Fuchs. *Repert.* 14, 276. — Liebig. *Kastn. Arch.* 5, 454. — Berzelius *Schw.* 44, 128. — A. Vogel. *Kastn. Arch.* 6, 333. — Boussingault. *Ann. Chim. Phys.* 30, 91. — Pfaff u. van der Smissen. *Schw.* 45, 378. — Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* 29, 410.

Synonyme. Iode, Iodine, Iode, Varec. — Jod (mit einem jot, als Eine Sylbe) ist nicht nur übellautend, sondern auch minder der Etymologie von τὸ Ἴον, das Veilchen, und ἰοειδῆς, veilchenfarbig, entsprechend.

Geschichte. 1811 vom Salpetersieder Courtois entdeckt; am vollständigsten von Gay-Lussac 1813 — 14 untersucht. Die Verbindungen des Iods mit Kohlenstoff und Wasserstoff entdeckten Faraday und Serullas.

Vorkommen. In der Gestalt von hydriodsaurem Kali und hydriodsaurem Natron in mehreren Seegewächsen, namentlich nach

DAVY, GAULTIER u. FYFE in Fucus saccharinus, digitatus, vesiculosus, serratus, siliquosus, Filum, cartilagineus, membranaceus, rubens, nodosus und palmatus, in Ulva umbilicalis, pavonia und Linza, und in einigen Seeconferven. Im Helminthochorton, STRAUB, HAPP; in Ceramium-Arten, GAULTIER; in Zostera marina, BALARD. — Das hydriodsaure Salz läfst sich meistens schon vor dem Einäschern der Pflanzen, jedoch vollständiger nach dem Einäschern ausziehen; es findet sich also auch in den im Handel vorkommenden Arten der Asche von Seegewächsen, besonders im *Varec* der Bretagne, in geringerer Menge im *Kelp*, in noch geringerer in der spanischen *Barille*, in welcher, so wie in der römischen und sicilischen *Soda* FYFE nicht einmal Iod zu finden vermochte. Auch fand derselbe kein Iod in verschiedenen Strandpflanzen, wie Salsola Kali, Plantago maritima, und in Cryptogamisten des süfsen Wassers. — Dagegen fand STRAUB Iod in einer Torfart. — In folgenden Seethieren fand sich Iod: Im Badeschwamm, GAULTIER, FYFE, STRAUB, GÖBEL, STRATINGH; im Pferdeschwamm, STRATINGH; im Lapis spongiarum, HAPP; in Doris-Arten, Venus-Arten und Gorgonia-Arten, BALARD; in der Hülle der Sepieneier, CHEVALLIER. Kein Iod liefs sich entdecken in Corallen, FYFE, STRATINGH, und in Fischleim, STRATINGH. — Während TENNANT, DAVY, GAULTIER und FYFE früher vergeblich versucht hatten, das Iod im Meerwasser aufzufinden, so ist neuerdings dessen Gegenwart in dem des mittelländischen Meeres durch BALARD, und in dem der Ostsee durch PFAFF dargethan worden. — FUCHS entdeckte Iod in dem Steinsalz von Hall in Tirol; KRÜGER in der Sulzer Salzsoole im Mecklenburg'schen; MEISSNER in der von Halle in Sachsen; JOHN in einigen Soolen bei Kolberg, jedoch nicht in allen; LIEBIG in der von Salzhausen; BOUSSINGAULT in der von Guaca in der Provinz Antioquia in Amerika, wahrscheinlich in Gestalt von hydriodsaurem Kalk; (auch die von Kreuznach enthält nach Herrn Dr. PRESTINARI's und meinen eigenen Versuchen Iod). — Auch in anderen Mineralwässern ist Iod gefunden worden, namentlich im Wasser bei Sales in Piemont, ANGELINI; in mehreren salinischen Mineralquellen bei Ascoli, EGIDI; im Schwefelwasser von Castel nuovo d'Asti, CANTU; im Wasser von Marienbad in Böhmen, in sehr geringer Menge, BERZELIUS; und im Wasser von Heilbrunn in Baiern, in sehr grofser Menge, A. VOGEL. — Endlich hat VAUQUELIN ein aus Iod und Silber bestehendes Erz entdeckt.

Darstellung. Der in Wasser lösliche und nicht krystallisirbare Theil der Asche der Meergewächse, besonders des Varecs, wird trocken mit $\frac{1}{2}$ Vitriolöl, oft auch zugleich mit $\frac{1}{2}$ Braunstein, zuerst in einer flachen Schale gelind erhitzt, um den gröfsten Theil der Salzsäure und Hydrothionsäure

zu entwickeln, dann stärker in einer Retorte mit Vorstofs und Ballon. Das sublimirte Iod wird durch Pressen zwischen Papier getrocknet, und durch nochmalige Sublimation gereinigt.

Eigenschaften. Xsystem 2 u. 2gliedrig; Grundform: spitzes rhombisches Oktaeder, mit dem Verhältnisse der 3 Axen = 4 : 3 : 2 (*fig.* 33), Wollaston; gewöhnlich feine Blättchen, oder sehr breite, geschobene Tafeln durch die Zunahme der Abstumpfungsfläche. Sehr weich, zerreiblich, läfst sich pulvern. Spec. Gewicht 4,948 bei 17°. Gay-Lussac. Schwarzgrau, metallglänzend, dem Reifsblei oder Eisenglimmer ähnlich; läfst das Licht nur durch dünne Theile hindurch, mit rother Farbe. — Schmilzt bei 107°, worauf es beim Erkalten wieder zu einer blättrigen Masse gesteht; siedet (unter Vitriolöl) bei 175 bis 180°, wobei es sich in schöne violette Dämpfe verwandelt, die an kältere Körper krystallisirtes Iod absetzen. — Das Iod leitet nicht die Elektricität. Gay-Lussac. — Es riecht dem Chlor, dem Chlorschwefel und dem Osmiumoxyd ähnlich; schmeckt sehr herb und scharf; wirkt giftig. Zerstört nur schwach die Pflanzenfarben; färbt Haut und Papier vorübergehend braun.

Verbindungen des Iods.

Iod und Wasser.

Wasser löst nach Gay-Lussac nur $^1/_{7000}$ Iod auf, mit bräunlichgelber Farbe; vielleicht als Iod- und als hydriodige Säure.

Iod und Sauerstoff.

Iodsäure).*

Iodinesäure, Oxiodinsäure, Acide iodique.

Bildung. Die Affinität zwischen Iod und Sauerstoff ist so gering, dafs Iod und Sauerstoffgas bei keiner Temperatur

*) Die von Sementini (*Schw.* 41, 158) entdeckte, von Pleischl *Schw.* 45, 1) weiter untersuchte *iodige Säure*, welche beim Erhitzen von Iod mit chlorsaurem Kali in einer Retorte übergeht,

auf einander einwirken; das Iod ist nicht brennbar. Die Iodsäure bildet sich: 1. Beim Zusammenbringen des Iods mit Chloroxydulgas, dessen Sauerstoff mit dem einen Theil des Iods Iodsäure erzeugt, während das Chlor mit dem andern Theile des Iods Chloriod bildet. Davy. — 2. Beim Zusammenbringen des Iods mit Goldoxyd, wo sich, indem ein Theil des Goldoxyds seinen Sauerstoff an das Iod abtritt, iodsaures Goldoxyd unter Abscheidung von metallischem Gold erzeugt. Colin. — 3. Quecksilberoxyd wird durch Iod, bei Gegenwart von Wasser, auf ähnliche Weise zersetzt, jedoch so, dafs, während sich iodsaures Quecksilberoxyd bildet, das reducirte Quecksilber mit einem Theile des Iods zu Iodquecksilber zusammentritt. Colin. — 4. Das Iod zersetzt reines Wasser blofs einem kleinen Theile nach, mit dessen Sauerstoff Iodsäure, und mit dem Wasserstoff Hydriodsäure bildend; diese Bildung erfolgt dagegen reichlich bei Gegenwart eines fixen Alkali's, sofern dessen prädisponirende Affinität zu den Säuren des Iods ihre Bildung veranlafst, so dafs 1 M.G. Iod 5 M.Gewichte Sauerstoff des Wassers aufnimmt, um 1 M.G. Iodsäure zu erzeugen, während die 5 M.Gewichte Wasserstoff des Wassers sich mit 5 M.Gewichten Iod zu 5 Mischungsgewichten Hydriodsäure vereinigen, und sich hierbei 1 M.G. iodsaures Alkali und 5 M.Gewichte hydriodsaures Alkali erzeugen. — 5. Iod, in Berührung mit Wasser und Chlor, nimmt den Sauerstoff des Wassers auf, um Iodsäure zu bilden, während sich das Chlor seines Wasserstoffs bemächtigt, und Salzsäure erzeugt. Gay-Lussac.

Darstellung. Man biegt eine Glasröhre unter einem rechten Winkel; bringt dann in ihr längeres, unteres, verschlossenes Ende 10 Gran chlorsaures Kali nebst 40 Gr. Salzsäure

scheint nichts zu seyn, als Chloriod, welches sich in der vorhandenen Feuchtigkeit zu einer braunen Flüssigkeit löst, die Salz- und Iodsäure hält, und durch überschüssiges Iod gefärbt ist. Man erhält dieselbe Flüssigkeit beim Hinzulassen von Chlorgas zu feuchtem Iod. Auffallend bleibt, dafs sie Stärkmehl nicht bläut, während Iod, in blofser Salzsäure gelöst, Bläuung bewirkt. Dies ist der einzige Grund, der für die Gegenwart einer eigenthümlichen iodigen Säure sprechen könnte.

von 1,105 spec. Gew. (60 Gr. Vitriolöl, welches schon in der Kälte Chloroxydgas entwickelt, möchte nach Döbereiner, *Schw.* 16, 356, der Salzsäure vorzuziehen seyn); entwickelt mittelst einer schwachen Weingeistflamme, welche blofs das untere Ende der Glasröhre trifft, das Chloroxydulgas, welches im horizontalen Schenkel der Röhre durch, in trockenes Papier gewickeltes, Chlorcalcium vom Wasser befreit, und dann durch eine engere, nach unten gebogene, Röhre in eine langhalsige Flasche geleitet wird, welche 4 Gran Iod enthält. Es bildet sich Iodsäure und Chloriod; letzteres läfst man durch gelinde Erwärmung verdampfen. Davy.

Eigenschaften. Weifs, halbdurchsichtig (undurchsichtig, Döbereiner), fest, ziemlich schwer, so dafs sie in Vitriolöl schnell niedersinkt. Geruchlos, schmeckt scharf, zusammenziehend.

	M.G.		Nach Gay-Lussac		Maafs
Iod	1	125	75,76	Ioddampf?	1
Sauerstoff	5	40	24,24	Sauerstoffgas	2,5
Iodsäure	1	165	100,00		

Zersetzungen. 1. Beinahe bis zum Siedpunct des Baumöls erhitzt, zerfällt die Iodsäure im Moment, wo sie schmilzt, ohne Rückstand zu lassen, in Sauerstoffgas und Ioddampf. Davy. — 2. An Kohle, Schwefel, Harze, Zucker und feingeriebene leicht verbrennliche Metalle tritt sie in der Hitze ihren Sauerstoff unter Verpuffung ab. Davy. — 3. Ihre wässrige Auflösung zerfällt beim Erwärmen mit phosphoriger Säure in Iod und in phosphorsaure Iodsäure, Davy; mit Salzsäure zersetzt sie sich leicht in Iod und Chlor, Davy (dies widerspricht dem unter Nr. 4. über die Bildung der Iodsäure Angeführten); die wässrige Iodsäure tritt ihren Sauerstoff an die schweflige, und an den Wasserstoff der Hydrothion- und Hydriod-Säure ab, unter Fällung ihres Iods; auch oxydirt sie viele Metalle, selbst Gold und ein wenig sogar das Platin. Gay-Lussac.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige Iodsäure.* — Die trockene Iodsäure zerfliefst an der feuchten Luft. Man er-

hält die wässerige Iodsäure nach Davy durch Auflösen der trockenen in Wasser, nach Gay-Lussac, wenn man in Wasser aufgelösten iodsauren Baryt durch, in genau getroffenem Verhältnisse hinzugefügte, Schwefelsäure zerlegt, wo jedoch nach Davy immer, selbst wenn die Schwefelsäure zur Sättigung des Baryts nicht hinreicht, eine mit Schwefelsäure verunreinigte Iodsäure erhalten wird. — Farblose, dünnflüssige, geruchlose, sehr sauer schmeckende, Lackmus röthende und nach einiger Zeit entfärbende Flüssigkeit. — Sie wird durch Licht nicht verändert; sie läſst sich bis zur Syrupdicke abdampfen; bei 200° zersetzt sie sich aber in Iod- und Sauerstoffgas, Gay-Lussac; beim behutsamen Abdampfen wird sie syrupartig, dann teigig, und verliert zuletzt, ohne Zersetzung, alles Wasser. Davy.

b. Sie geht mit mehreren Säuren, wie mit Schwefelsäure, sehr innige, bei der Schwefelsäure nicht einmal durch Baryt zu trennende Verbindungen ein, die sehr sauer schmecken, oft krystallisirbar und sublimirbar sind, und Gold und Platin lösen. Davy.

c. Mit den salzfähigen Grundlagen vereinigt sie sich zu den *iodsauren, iodinesauren Salzen, Iodates.* Man erhält diese Verbindungen: 1. durch Zusammenbringen des Iods mit einem Alkali und Wasser, und Hinwegnehmen des zugleich gebildeten hydriodsauren Salzes mit Weingeist; 2. durch unmittelbare Vermischung der Iodsäure mit einer Salzbasis. Diese Salze sind meistens krystallisirbar. In der Hitze verlieren die iodsauren Metalloxyde entweder 6 M.Gewichte Sauerstoff und kein Iod, und werden zu Iodmetallen (Kali), oder sie verlieren Iod und nur 5 M.Gewichte Sauerstoff, und werden zu Metalloxyden (Baryt), je nachdem das Metall gröſsere Affinität gegen Iod oder gegen Sauerstoff hat. Einige iodsaure Salze verpuffen mit brennbaren Körpern, die durch den Sauerstoff der Iodsäure verbrannt werden, sowohl beim Erhitzen, als beim Schlag, doch viel schwächer, als chlor- und salpetersaure Salze. Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Entziehung von Sauerstoff zersetzt von der

schwefligen, Hydrothion- und Hydriod-Säure und durch erhitzte Salzsäure, wobei das Iod und darneben Schwefel oder Chlor abgeschieden, und Schwefelsäure oder Wasser erzeugt wird. Iodsaure Salze werden selbst durch hydriodsaure Salze zersetzt, wenn beide Säuren an eine, nur mit schwacher Affinität begabte, Basis (Zinkoxyd) gebunden sind, oder wenn man zu einem Gemisch von beiden Salzen eine stärkere Säure, wie Salzsäure, fügt, welche die 2 Säuren des Iods in Freiheit setzt. Schwefelsäure scheidet erst in der Siedhitze aus dem iodsauren Kali die Säure ab. Die iodsauren Salze sind nicht in stärkerem Weingeist, und wenig oder gar nicht in Wasser löslich. GAY-LUSSAC.

Iod und Wasserstoff.

A. Hydriodige Säure.

Iodhaltende Hydriodsäure, Acide hydriodique iodure.

Bildet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Hydriodsäure mit überschüssigem Iod; auch beim Aussetzen der Hydriodsäure an die Luft, deren Sauerstoff der Hydriodsäure einen Theil ihres Wasserstoffs entzieht.

Nicht für sich bekannt.

	M.G.		
Iod	2	250	99,60
Wasserstoff	1	1	0,40
Hydriodige Säure	1	251	100,00

Sofern nach BAUP (*J. Pharm.* 9, 40) wässrige Hydriodsäure oder wässriges hydriodsaures Kali oder Zinkoxyd, mit Iod zusammengebracht, davon gerade soviel auflösen, als sie bereits enthalten.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige hydriodige Säure.* Sie wird auf die eben angeführte Weise erzeugt, und stellt eine gelbbraune Flüssigkeit vom Geruch des Iods und von schwachsaurem Geschmack dar.

b. Mit den Salzbasen liefert sie die *hydriodigsauren, iodhaltenden hydriodsauren Salze, Hydriodates iodurés,* die man durch Zusammenbringen der wässerigen hydriodsauren Salze mit Iod erhält, und die, so weit man sie kennt, in Wasser löslich sind, und sich durch eine braune Farbe auszeichnen.

B. *Hydriodsäure.*

Iodinewasserstoffsäure, Acide hydriodique; als Gas: *Hydriodsaures Gas, Gas acide hydriodique.*

Bildung. 1. Wenn man Wasserstoffgas mit Ioddämpfen durch eine glühende Porcellanröhre leitet. — 2. Das Iod hat nach dem Sauerstoff, Chlor und Fluor die gröfste Affinität zum Wasserstoff, und entzieht daher denselben den meisten Verbindungen des Wasserstoffs, namentlich der Hydrothionsäure, dem Ammoniak und vielen organischen Verbindungen, wie Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen, um mit demselben Hydriodsäure zu erzeugen. — 3. Nur in dem Falle ist es fähig, sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Hydriodsäure zu vereinigen, wenn zugleich eine andere Materie mit einer gewissen Kraft den Sauerstoff des Wassers an sich zieht, dies sey nun Iod selbst, bei Gegenwart eines Alkali's (vgl. Bildung der Iodsäure Nro. 4.), oder es seyen dies Phosphor, unterphosphorige Säure, schweflige Säure, schwefligsaure Salze, unterschwefligsaure Salze, arsenige Säure, Zinnoxydulsalze, Metalle u. s. w.; welche dabei in phosphorige Säure, Schwefelsäure, schwefelsaure Salze, Arseniksäure, Zinnoxydsalze oder in Metalloxyde verwandelt werden.

Darstellung. Phosphor und Iod werden, mit feuchtem Glaspulver bedeckt, in einer mit pneumatischem Quecksilberapparat verbundenen Retorte erhitzt.

Eigenschaften. Spec. Gewicht *S.* 136. Farbloses Gas. Dem salzsauren Gase ähnlich riechend; Lackmus stark röthend; zur Respiration untauglich; das Verbrennen nicht unterhaltend, nicht brennbar.

	M.G.		Nach Gay-Lussac.		Maafs	sp. G.
Iod	1	125	99,2	Ioddampf	1 ?	8,6661
Wasserstoff	1	1	0,8	Wasserstoffgas	1	0,0693
Hydriodsäure	1	126	100,0	Hydriodsaures Gas	2	4,3677

Zersetzungen. 1. Ein Gemenge aus hydriodsaurem und Sauerstoffgas verwandelt sich beim Hindurchtreiben durch eine glühende Porcellanröhre in Wasser und Iod. — 2. Wässeriges Wasserstoffhyperoxyd, wässrige Salpetersäure, Schwe-

felsäure, Iodsäure und Eisenoxydsalze treten an den Wasserstoff der Hydriodsäure Sauerstoff ab, wodurch sie, unter Abscheidung des Iods der Hydriodsäure in Wasser, Salpetergas, schweflige Säure, Iod oder Eisenoxydulsalze verwandelt werden. — 3. Chlorgas erzeugt mit diesem Gase salzsaures Gas und Iod, oder, bei mehr Chlor, Chloriod, welches sich bei Gegenwart von Wasser als Salzsäure und Iodsäure auflöst. — 4. Kalium, Zink, Eisen, Quecksilber und andere Metalle werden in diesem Gase zu Iodmetallen, wobei aus 1 Maaſs hydriodsaurem Gas $1/2$ Maaſs Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt wird. — 5. Mit Blei-, Quecksilber- und Silber-Oxyd, und einigen andern Oxyden, sie seyen frei, oder mit einer Säure vereinigt, zersetzt sich die Hydriodsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und in Iodmetall; ist jedoch das Oxyd ein Hyperoxyd, wie Braunstein, so bleibt ein Theil des Iods unverbunden. — Schweflig- und hydrothionsaures Gas wirken nicht ein. Gay-Lussac.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige Hydriodsäure.* — Das Wasser absorbirt das hydriodsaure Gas sehr rasch und in groſser Menge. Man erhält die Verbindung: 1. Durch Destillation des Iods mit Phosphor und einer gröſseren Wassermenge. — 2. Indem man hydrothionsaures Gas durch, in Wasser suspendirtes, Iod streichen läſst, und die Flüssigkeit durch Filtration vom Schwefel scheidet. Man kann sie durch Abrauchen concentriren. — Da der niederfallende Schwefel das noch nicht gelöste Iod einhüllt, so empfehlen Le Royer u. Dumas, Wasser mit Iod zu sättigen, vom unaufgelösten abzugieſsen, das gelöste Iod durch Hydrothionsäure in Hydriodsäure zu verwandeln, diese Flüssigkeit wieder mit Iod zusammenzubringen, welches sich in der gebildeten Hydriodsäure reichlicher löst, wieder abzugieſsen, wieder Hydrothionsäure durchzuleiten, wieder mit Iod zusammenzubringen u. s. f. Auch kann man nach Stratingh das hydrothionsaure Gas durch die Auflösung des Iods in 16 Weingeist leiten, dann dieselbe filtriren, mit 32 Wasser verdünnen, und durch Destillation vom Weingeist und der überschüssigen Hydrothionsäure befreien.

Die wässerige Hydriodsäure ist farblos, hat im concentrirten Zustande ein spec. Gewicht von 1,700; sie kocht im

concentrirten Zustande bei 125 bis 128°, und läfst sich überdestilliren, ohne zuvor Gas zu verlieren. Sie riecht, wie das Gas, schmeckt erst stechend, dann zusammenziehend sauer. Concentrirt, raucht sie an der Luft.

In der Kette der Voltaischen Säule zerfällt sie in Iod am positiven, und in Wasserstoff am negativen Pole. Durch den Sauerstoff der Luft verwandelt sie sich in Wasser und in hydriodige Säure. Uebrigens zeigt sie die unter 2, 3, 4 und 5 angegebenen Zersetzungen des hydriodsauren Gases.

b. Mit Phosphorwasserstoffgas.

c. Mit den salzfähigen Basen zu *hydriodsauren Salzen, Hydriodates.* Man bereitet sie durch Zusammenbringen 1. des Iods mit Metall und Wasser; 2. der Hydriodsäure mit der salzfähigen Basis; 3. der wässrigen Hydriodsäure mit Metall, welches sich unter Wasserstoffgasentwicklung löst. Metalle mit zu geringer Affinität gegen den Sauerstoff und zu großer gegen das Iod, wie Silber, Quecksilber und Blei, bilden keine hydriodsaure Salze. — Die hydriodsauren Salze sind giftig. — Durch Abdampfen bis zur Trockene bei abgehaltenem Luftzutritt, zum Theil schon durch Krystallisation, verwandeln sich die hydriodsauren Alkalien, mit Ausnahme des Ammoniaks, in Iodmetalle, indem der Wasserstoff der Säure gerade zu der Sättigung des Sauerstoffs in der Basis hinreicht; die hydriodsauren Erden verlieren beim Abdampfen ihre Säure. Die hydriodsauren Salze werden durch Aufnahme von Iod in hydriodigsaure Salze verwandelt. Phosphorsäure scheidet aus ihnen iodhaltige Hydriodsäure, Schwefel- und Salpeter-Säure und Chlor scheiden aus ihnen Iod ab, wobei sich phosphorige Säure, schweflige Säure, Salpetergas oder Salzsäure und ein phosphor-, schwefel-, salpeter- oder ein salzsaures Salz bilden. Alle hydriodsaure Salze erzeugen mit aufgelösten neutralen Silbersalzen einen weifsen, nicht in Ammoniak löslichen, mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen, mit Quecksilberoxydulsalzen einen gelben, und mit Bleisalzen einen orangefarbigen Niederschlag. — Die hydriodsauren Salze sind sämmtlich in Wasser auf-

löslich, auch, wenigstens gröſstentheils, in Weingeist. GAY-LUSSAC.

d. Mit Weingeist zu Hydriodnaphtha.

Iod und Kohlenstoff.

Kohle äuſsert nach DAVY selbst in der Weiſsglühhitze keine Wirkung aufs Iod.

*A. FARADAY's Iod-Kohlenwasserstoff *).*

Von FARADAY entdeckt; doch glaubte DAVY schon früher zu bemerken, daſs sich das Iod mit dem ölerzeugenden Gase zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit verbinde.

Bildung und Darstellung. 1. Man setzt Iod in einem mit ölerzeugendem Gase gefüllten Gefäſse den Sonnenstrahlen aus; das Gas wird allmälig verschluckt, ohne daſs sich Hydriodsäure erzeugt. Man entzieht das überschüssige Iod durch wässriges Kali, und die reine Verbindung bleibt übrig.

Eigenschaften. Krystallisirt bei der Sublimation in Säulen und Tafeln; zerreiblich; schwerer als Vitriolöl; farblos. Riecht gewürzhaft, schmeckt süſslich. Schmilzt in der Wärme und verdampft dann unzersetzt.

	M.G.			oder:	M.G.		
Kohlenstoff	2	12	8,63	Oelbildendes Gas	2	14	10,07
Wasserstoff	2	2	1,44				
Iod	1	125	89,93	Iod	1	125	89,93
Iodkohlenwasserstoff	1	139	100,00		1	139	100,00

Zersetzungen. Entwickelt bei zu starkem Erhitzen Iod und ein Gas, wahrscheinlich ölbildendes; deſsgleichen beim Erhitzen in Vitriolöl bis zu 150 bis 200°. Verbrennt nur in der Weingeistflamme, unter Entwicklung von Iod und Hydriodsäure. Zerfällt, durch erhitztes Kupfer geleitet, in Iodkupfer und in 0,1032 ölbildendes Gas. Langsam durch wässeriges Kali zersetzbar.

*) Bis die Natur der 3 hier zu beschreibenden Verbindungen genauer bestimmt seyn wird, möchte es am besten seyn, dieselben nach ihren Entdeckern und ihrer Beschaffenheit zu unterscheiden.

Verbindungen. In Weingeist und Aether löslich, nicht in Wasser, wässrigen Säuren, wie Vitriolöl, und wässrigen Alkalien. Faraday.

B. *Serullas's fester Iod-Kohlenwasserstoff.*

Kohlen-Hydriod, Perhydriodure de Carbone von Serullas. Von Serullas entdeckt.

Bildung und Darstellung. Man fügt zu der Auflösung des Iods in Weingeist von 35° B. so lange eine Auflösung von Kali in Weingeist, bis Entfärbung eingetreten ist, verdünnt das Filtrat mit etwas Wasser, verjagt sämmtlichen Weingeist durch gelindes Erwärmen, wäscht die sich ausscheidende krystallinische Materie auf einem Filter aus, und trocknet sie. Serullas. — Hiermit kommen folgende Weisen überein: Man fügt zu der Lösung von Iod in Weingeist von 0,850 spec. Gew. wenig in Weingeist gelöstes Kali, so dafs das Iod nicht völlig durch das Kali gesättigt wird, schlägt die eigenthümliche Substanz durch Verdünnen mit viel Wasser nieder, und reinigt dieselbe vom beigemischten iodsauren Kali durch Behandlung mit wässerigem Kali oder durch Wiederauflösen in Weingeist. Taddei. — Man erhitzt 1 Iod mit 2 Kalihydrat und wenig Wasser, giefst dazu nach und nach eine warme Lösung von 1 Iod in 6 Weingeist von 36° B. und filtrirt. Beim Erkalten, oder bei Anwendung von starkem Weingeist und wenig Wasser, beim Verdünnen mit Wasser, fallen die Krystalle nieder. Auch kann man dieses Gemisch von Iod, Kali und Weingeist destilliren, und die Vorlage wechseln, sobald eine farblose Flüssigkeit übergeht; aus dieser schiefst die Substanz in vorzüglich reinem Zustande an. Ferrari u. Frisiani. — Oder man fügt zu der Auflösung des Iods in Weingeist Kali bis zur Entfärbung, giefst die Flüssigkeit von dem sich zu Boden setzenden iodsauren Kali ab, entfernt aus derselben durch Destillation den Weingeist, und läfst aus der rückständigen Flüssigkeit die Materie in der Kälte herauskrystallisiren. Scanlan. — Im Anfange hielt Serullas statt des Kali's die Anwendung von Kalium, Antimon-Kalium oder -Natrium erforderlich. Er brachte eines derselben in kleinen Antheilen, jedoch so, dafs keine vollständige Entfärbung erfolgte, in eine gesättigte Lösung des Iods in Weingeist von 36° B; fällte die Substanz durch Verdünnen mit Wasser, und reinigte sie durch Auflösen in Weingeist und Krystallisation. Auch wasserhaltiger Aether, statt des Weingeistes angewendet, lieferte diese Substanz, nicht wasserfreier. — Nach Serullas bildet sich diese Materie auch, jedoch selten, wenn man Iod- und Wasserdampf

zugleich durch eine Glas- oder Porcellanröhre leitet, worin Kohle glüht.

Eigenschaften. Citronengelbe, undurchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen, SERULLAS, SCANLAN; citronengelbes abgestumpftes Hexaeder (Rhomboeder?), FERRARI u. FRISIANI; weifse glänzende Schuppen, TADDEI; von ungefähr 2,000 spec. Gewicht, SERULLAS; zerreiblich; zart anzufühlen. Schmilzt bei gelinder Wärme, und läfst sich sublimiren. Verdampft allmälig an der Luft; verdampft bei 100° schnell und ohne Zersetzung, SERULLAS, TADDEI, und läfst sich mit Wasser ohne Zersetzung destilliren, SCANLAN. Riecht gewürzhaft, dem Safran ähnlich, SERULLAS, SCANLAN, und hustenerregend, FERRARI u. FRISIANI. Schmeckt für sich nicht merklich; in Weingeist gelöst, süfs, SERULLAS; schmeckt süfs, und läfst einen unangenehmen Nachgeschmack, TADDEI; schmeckt der Salpeternaphtha ähnlich, und wirkt auf den menschlichen Körper, wie Iod. FERRARI u. FRISIANI.

		M.G.		Serullas	oder?	M.G.		Taddei
Kohlenstoff	2	12	8,63	8,63	1	6	4,58	5,56
Wasserstoff	2	2	1,44	1,45				
Iod	1	125	89,93	89,92	1	125	95,42	94,44
Iodkohlenwasserstoff	1	139	100,00	100,00	1	131	100,00	100,00

Zersetzungen. 1. Bis zu 115 bis 120° erhitzt, schmilzt diese Substanz, und verdampft theils unverändert, theils in Ioddampf, hydriodsaures Gas und zurückbleibende glänzende Kohle zersetzt. SERULLAS. Nach TADDEI entwickelt sich hierbei blofs Ioddampf; auf jeden Fall ist nach der Analyse von SERULLAS der Wasserstoff mehr als hinreichend, um alles Iod in Hydriodsäure zu verwandeln; ein Theil des Wasserstoffs müfste also als Wasserstoffgas frei werden, wenn die Analyse richtig ist. — 2. Mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber (nicht mit Gold und Platin) erhitzt, liefert sie Iodmetall, Kohle und sich entwickelndes Wasserstoffgas. SERULLAS.

3. Chlor zersetzt diese Substanz augenblicklich. Bei völliger Abwesenheit von Wasser und Ueberschufs von Chlor bildet sich Salzsäure, Chloriod und eine weifse, kohlenstoff-

haltige Materie, die durch Wasser von Salzsäure und Chloriod getrennt werden kann*); bei weniger Chlor scheidet sich, wenn man nachher Wasser zufügt, statt der weifsen Materie wenig ölige aus**). Wirkt Chlor auf den festen Iod-Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von wenig Wasser, so erzeugt sich Salzsäure, Chloriod, und, statt der weifsen Materie, Phosgengas, auch in dem Falle, wo die Menge des Chlors gering ist. Wässeriges Chlor wirkt gar nicht zersetzend. SERULLAS. — 4. Ein sehr trockenes Gemenge von festem Iod-Kohlenwasserstoff und Chlorphosphor im Maximum, der Sonne dargeboten, bleibt in den ersten 3 Monaten unverändert, dann zersetzt es sich auf einmal in eine feste, in Wasser lösliche, und in eine rothe, flüssige, nicht in Wasser lösliche Materie; erstere ist Iodphosphor und Chlorphosphor; letztere verhält sich wie ein Gemisch von flüssigem Iodkohlenwasserstoff mit etwas Oel des ölerzeugenden Gases. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen augenblicklich. SERULLAS. — Schweflige, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure wirken nach SERULLAS nicht zersetzend; dagegen nach FERRARI u. FRISIANI das Vitriolöl.

Verbindungen. Nicht merklich in Wasser, wässrigen Säuren und wässrigen Alkalien löslich, dagegen sehr leicht in Weingeist, Aether und flüchtigen und fetten Oelen.

Wahrscheinlich ist diese Substanz mit der von FARADAY identisch, wenigstens zeigen sich keine wichtige Unterschiede. FARADAY hält beide Substanzen für verschieden.

C. SERULLAS's flüssiger Iod-Kohlenwasserstoff.

Protohydriodure de Carbone von SERULLAS.

Bildet sich bei der Einwirkung des Chlorphosphors im Maximum auf den festen Iod-Kohlenwasserstoff.

*) Diese weifse Materie ist fettig anzufühlen, entwickelt bei mäfsiger Wärme einen campherartig riechenden Dampf, und läfst dabei viel Kohle, ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist und noch leichter in Aether löslich. SERULLAS.

**) Diese ölige Materie ist schwerer als Wasser, fettig anzufühlen, und riecht sehr stark, dem Terpenthinöl ähnlich. SERULLAS.

Darstellung. Man bereitet in einem Glasmörser ein inniges, sehr trocknes, Gemenge von dem festen Iod-Kohlenwasserstoff mit gleichviel Chlorphosphor im Maximum, und erhitzt dasselbe in einem, mit unter Wasser leitender Gasentwicklungsröhre versehenen, Kolben bis zum Schmelzen des Iodkohlenwasserstoffs. Zuerst zeigen sich einige Dämpfe von Iod, dann destillirt die neue Substanz rothgefärbt über, und sammelt sich unter dem Wasser, welches ihm bald seine Farbe nimmt. Iod, Iodphosphor und Chlorphosphor bleiben im Kolben; bei zu lange fortgesetztem Erhitzen würden diese ebenfalls übergehen, und durch die Erhitzung, die sie mit dem Wasser bewirken, einen Theil des flüssigen Iodkohlenwasserstoffs zum Verdampfen bringen. Man trennt die Flüssigkeit vom darüber stehenden sauren Wasser durch den Scheidetrichter, schüttelt sie mit wässrigem Kali, trennt dieses durch den Trichter, und wäscht sie noch mit Wasser. Um sie endlich von dem beigemischten Oel des ölbildenden Gases zu befreien, schüttelt man sie öfters mit dem 4- bis 5fachen Maafse Vitriolöl, bis sie darin zu Boden sinkt (so lange sie das specifisch leichtere Oel des Oelgases beigemischt enthält, bleibt sie lange mit dem Vitriolöl gemengt); hierauf trennt man sie vom Vitriolöl durch den Scheidetrichter, und reinigt sie wiederum durch wässriges Kali und dann durch Wasser. — Fügt man das Vitriolöl vor der ersten Reinigung mit Kali hinzu, so erfolgt eine Zersetzung, weil die nicht mit Kali gereinigte Substanz noch eine Chlorverbindung, wahrscheinlich Chloriod im Minimum, enthält, auf welche das Vitriolöl einwirkt. Daher entwickelt diese Substanz, in nicht mit Kali gereinigtem Zustande aufbewahrt, nach einiger Zeit stechende Dämpfe von Salzsäure, und giebt dann mit Kali einen Niederschlag von Iod.

Eigenschaften. Durchsichtige, blafsgelbe (nach dem Schütteln mit Wasser, durch dessen Beimengung, undurchsichtige, weifsliche), ölige Flüssigkeit, specifisch schwerer als Vitriolöl, unzersetzt verdampfbar. Riecht eigenthümlich durchdringend, ätherisch und angenehm. Hat einen stark und anhaltend süfsen und zugleich frischen Geschmack, dem der Pfeffermünze ähnlich. SERULLAS.

Zersetzungen. 1. Der Luft dargeboten, oder in verschlossenen Gefäfsen unter Wasser gebracht, nimmt diese Flüssigkeit schnell eine rosenrothe Farbe an, die immer intenser wird. — Verbrennt nicht an einer Kerzenflamme; ihr mit Sauerstoffgas gemengter Dampf ist weder durch diese, noch durch den elektrischen Funken entzündbar. — 2. Sie entwickelt, auf glühende Porcellanstücke oder auf glühende Kohlen gegossen, Ioddampf, und denselben Geruch, wie der feste Iod-Kohlenwasserstoff. — 3. In Berührung mit Chlorgas gesteht die Flüssigkeit sogleich zu gelbem Chloriod (die übrigen Zersetzungsproducte hat SERULLAS nicht angegeben). — 4. In Dampfgestalt durch glühendes Eisen geleitet, liefert sie Iodeisen, Wasserstoffgas und einen bedeutenden Absatz von Kohle. 1 Gramm liefert hierbei 3 Centiliter Wasserstoffgas. — Wässeriges Chlor und Vitriolöl wirken nicht zersetzend. SERULLAS.

Verbindungen. Ein wenig in Wasser löslich, dem es seinen Geruch und frischen Geschmack in hohem Maafse ertheilt. Mit dem Oel des ölerzeugenden Gases mischbar. SERULLAS.

Iod und Boron.

Iodsaure Boraxsäure. — Boraxsäure löst sich in erwärmter wässeriger Iodsäure auf, und liefert damit beim Abdampfen eine nicht krystallinische weifse Substanz, in welcher die Iodsäure durch Erhitzen schwieriger zersetzbar ist, als für sich. DAVY.

Iod und Phosphor.

A. *Iodphosphor.* — Die Verbindung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche häufig die Entzündung des Phosphors in der ihn umgebenden Luft veranlafst. (vgl. TRAILL, *Phill. Ann.* 8, 153).

Iod mit $^1/_{24}$ Phosphor giebt eine schwarze bei 46° schmelzende Masse, die sich im Wasser mit brauner Farbe (als phosphorige und hydriodige Säure?) auflöst. — Iod mit

$^1/_{16}$ Phosphor giebt eine schwarzgraue, krystallisirte, bei 29^0 schmelzende Verbindung, welche sich in Wasser zu Hydriod- und phosphoriger Säure auflöst. — Mit $^1/_8$ Phosphor vereinigt sich das Iod zu einer festen pomeranzenfarbenen Masse, die bei 100^0 schmilzt, sich in höherer Temperatur verflüchtigt, und sich im Wasser zu phosphoriger und Hydriodsäure, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und Abscheidung von Phosphorflocken auflöst. Gay-Lussac. — Leitet man den mit Sauerstoffgas gemengten Dampf des Iodphosphors durch eine glühende Röhre, so erhält man Phosphorsäure und Iod. Davy.

B. *Iodsaure Phosphorsäure.* — Beide Säuren, in wässriger Gestalt gemischt, liefern eine gelbe, krystallinische, sublimirbare Masse, die sich der iodsauren Schwefelsäure ähnlich verhält. Davy.

C. *Hydriodsaurer Phosphorwasserstoff.* — a. *Verbindung der Hydriodsäure mit dem leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgas.* — Läfst man beide Gasarten möglichst trocken in einem Gefäfse zusammentreten, so verdichten sie sich zu weifsen Würfeln, die bei geringer Wärme ohne Schmelzung oder Zersetzung verdampfen. Sie enthalten 2 Maafs hydriodsaures Gas auf 1 Maafs Phosphorwasserstoffgas. Wasser bemächtigt sich ihrer Hydriodsäure und entwickelt daraus ein nicht bei gewöhnlicher Temperatur entzündliches Phosphorwasserstoffgas, weil Phosphor niederfällt; auf dieselbe Weise wirkt das Ammoniakgas, von dem noch einmal so viel Maafse absorbirt werden, als sich Maafse Phosphorwasserstoffgas entwickeln.

b. *Verbindung der Hydriodsäure mit Davy's Phosphorwasserstoffgas.* — Auch diese erscheint in weifsen, leicht verdampfbaren Würfeln, welche gleiche Maafse der beiden Gasarten enthalten, und aus denen ebenfalls Materien, welche Affinität zu der Hydriodsäure haben, wie Wasser, Ammoniak, fixe Alkalien, Weingeist, das Phosphorwasserstoffgas unter Aufbrausen entwickeln; 1 Maafs Ammoniakgas entwickelt daraus 1 Maafs Phosphorwasserstoffgas. Sauerstoff-

gas, hydrothionsaures, salzsaures und kohlensaures Gas und Quecksilber wirken im trockenen Zustande nicht ein. Houton Labillardière.

Iod und Schwefel.

A. *Iodschwefel.* — Die Verbindung erfolgt nur bei Erhitzung, und mit schwächerer Wärmeentwicklung, als die Verbindung mit Phosphor; sie läſst sich auch unter Wasser bewerkstelligen. — Schwarzgraue, strahlige, glänzende, dem rohen Spieſsglanz ähnliche Masse, unter 60° schmelzbar, in Wasser unauflöslich. In etwas höherer Temperatur wird die Verbindung zersetzt, indem das Iod sich verflüchtigt.

B. *Schwefelsaures Iod.* — Das Iod löst sich in verdünnter heiſser Schwefelsäure ein wenig auf; beim Erkalten der Flüssigkeit schieſst es daraus in Nadeln an. — Nach Bussy verbindet sich wasserfreie Schwefelsäure mit Iod zu einer grünlichblauen Flüssigkeit.

C. *Iodsaure Schwefelsäure.* — Tröpfelt man Schwefelsäure in die warme, gesättigte, wässrige Lösung der Iodsäure, so entsteht ein aus ungefähr 71 Iodsäure gegen 29 Schwefelsäure und Wasser bestehender Niederschlag, welcher, von der Flüssigkeit getrennt, bei gelinder Wärme etwas Wasser verliert, bei stärkerer schmilzt, und dann beim Erkalten in blaſsgelben rhomboidalen Krystallen anschieſst, welche leicht schmelzbar sind, und bei behutsamen Erwärmen in einer Temperatur unverändert sublimirbar sind, in welcher sich die reine Iodsäure zersetzen würde, während bei zu raschem Erhitzen ein Theil der Krystalle in Vitriolöl Iod und Sauerstoffgas zerfällt. Davy.

D. *Iodhaltender Schwefelkohlenstoff.* — Iod löst sich im Schwefelkohlenstoff mit dunkelrother Farbe auf, und schon 0,001 Iod färbt denselben deutlich amethystfarben, und $^1/_{28160}$ blaſsrosenroth. Lampadius, (*Gilb.* 58, 443 und *Schw.* 31, 253). Bei sehr viel Iod ist die Verbindung schwarzbraun, dicköl ig; damit geschütteltes Wasser ist blaſsviolett und klar, und hält keine Hydriodsäure. Zeise. (*Schw.* 36, 63).

Fernere Verbindungen des Iods.

A. Mit Chlor. — B. Mit Stickstoff. — C. Mit Ammoniak.

D. Mit den Metallen zu den *Iodmetallen*, *Iodures metalliques.* Sie bilden sich: 1. Beim Zusammenbringen des Iods mit dem Metall, oft schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wie beim Quecksilber; bisweilen mit Entwicklung von Wärme und blauem Licht, wie bei Kalium und Natrium. 2. Beim Zusammenbringen derjenigen Metalle mit Hydriodsäure, die in der Affinität zum Iod den Wasserstoff übertreffen. 3. Beim Hinwegleiten des Ioddampfs über in einer Röhre glühende Metalloxyde, deren Metalle, wie Kalium, Natrium, Blei und Wismuth, gröſsere Affinität gegen das Iod, als gegen den Sauerstoff, haben, welcher dabei in Gasgestalt ausgetrieben wird. 4. Beim Zusammenbringen der Hydriodsäure mit Metalloxyden, wo sich theils bei gewöhnlicher Temperatur (Bleioxyd), theils durch die Krystallisation (Kali), theils beim Erhitzen (Zinkoxyd), Iodmetall und Wasser erzeugt.

Alle Iodmetalle sind ohne metallisches Ansehen, zum Theil sehr schön gefärbt. — Der Sauerstoff zersetzt in der Glühhitze viele Iodmetalle, unter Bildung von Oxyd und Ausscheidung des Iods, jedoch nicht die des Kaliums, Natriums, Wismuths und Blei's. Chlor zersetzt sie in der Glühhitze in Chlormetalle und in Iod oder in Chloriod. Davy. Salzsaures Gas zersetzt sie in der Glühhitze unter Abscheidung von hydriodsaurem Gas und Bildung von Chlormetall. — Concentrirte Schwefel- und Salpeter-Säure zersetzen alle Iodmetalle in Iod und in schwefel- oder salpeter-saures Metalloxyd. Die meisten Iodmetalle zersetzen sich im Wasser in Hydriodsäure und Metalloxyde; durch Wasser nicht zersetzbar sind: das Iodsilber, Iodquecksilber im Maximum und Minimum, Iodblei, Iodkupfer und Iodwismuth.

E. Mit Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde zu *Iodalkalien* und *Ioderde, Iodures alcalins* und *terreux.* Gay-Lussac. Nach Grouvelle ist das Iod bei ungefähr 200° mit sämmtlichen trocknen und wasserhaltigen fixen Alkalien zu Verbindungen vereinbar, welche 2 M.Gewichte Basis auf 1 Iod zu enthalten scheinen.

F. Das Iod ist in einigen wässrigen Salzauflösungen auflöslich, wie in der Auflösung des kohlensauren Natrons und des Salmiaks.

G. Es verbindet sich mit mehreren organischen Stoffen, wie mit Stärkmehl, Weingeist, Aether.

Neuntes Kapitel.

Chlor.

Scheele *Opusc.* 1, 247.
Westrumb über die dephlogistisirte Salzsäure. *Crell Ann.* 1790, 1, 3.
Berthollet über die entbrennbarte Kochsalzsäure. *Crell Ann.* 1790, 2, 444.
Chenevix über die oxygenirte und hyperoxygenirte Salzsäure u. s. w. *A. Gehl.* 1, 583; auch im Ausz. *Gilb.* 12, 416.
Will. Henry Versuche, die Salzsäure durch die Elektricität zu zersetzen. *Scher. J.* 5, 439; auch *Gilb.* 7, 265; auch *Crell Ann.* 1801, 2, 153. — Dessen neue Versuche. *Gilb.* 47, 337.
V. Rose über das Bestandtheilverhältnifs der salzsauren Salze. *A. Gehl.* 6, 22.
Gay-Lussac u. Thénard über die Salzsäure und oxygenirte Salzsäure. *Recherches* 2, 93; *Gilb.* 32, 16 u. *Gilb.* 35, 8.
Gay-Lussac observations sur le chlore. *Ann. Chim.* 91, 96; auch *Schw.* 14, 79.
H. Davy über die Salzsäure und oxygenirte Salzsäure. *Schw.* 3, 79, 93, 95, 205 u. 256; auch *Gilb.* 35, 460; 36, 188; 39, 3, 43 u. 90. — Ferner: *Gilb.* 45, 117.
Berzelius über Salzsäure und oxydirte Salzsäure. *Gilb.* 37, 458; 38, 217 u. 227; 42, 288 u. 299.
Vauquelin sur l'acide chlorique et ses combinaisons. *Ann. Chim.* 95, 91; auch *Gilb.* 52, 295; auch *N. Tr.* 1, 1, 242 u. 1, 2, 268.
Fr. Graf v. Stadion von den Verbindungen der Chlorine mit Sauerstoff. *Gilb.* 52, 197 u. 339.
H. Davy über die Wirkung der Säuren auf die chlorsauren Salze. *Phil. Transact.* 1815, 214; auch *Ann. Chim. Phys.* 1, 76.
Davy u. Faraday über tropfbar-flüssiges Chlor. *Phil. Transact.* 1823, 160 u. 198; auch *Phill. Ann.* 5, 304 u. 393; auch *Schw.* 38, 116; auch *Kastn. Arch.* 1, 89.
Faraday über Chlorhydrat. *Quart. J. of Sc.* 15, 71; auch *Schw.* 38, 116 u. 301.
R. Phillips über die Zusammensetzung salzsaurer Salze. *Phill. Ann.* 6, 339.
Gay-Lussac über das Chloroxyd. *Ann. Chim. Phys.* 8, 408.

Ueber den Chlorkohlenstoff: Faraday. *Phil. Transact.* 1821, 47; auch *Phill. Ann.* 2, 104; auch im Ausz. *Schw.* 31, 488 u. 33, 231; auch

N. Tr. 6, 1, 273. — Julin, Phillips u. Faraday. *Phil. Transact.* 1821, 392; auch *Phill. Ann.* 1, 216.

John Davy über das Phosgengas. *Schw.* 3, 429; auch *Gilb.* 40, 220; — ferner: *Schw.* 9, 199; auch *Gilb.* 43, 296.

Colin u. Robiquet über das Oel des ölerzeugenden Gases. *Ann. Chim. Phys.* 1, 337 u. 2, 206; auch *Schw.* 19, 142; auch *Gilb.* 59, 12.

Ueber das Chlorboron: Berzelius. *Pogg.* 2, 147.

Ueber den Chlorschwefel: Thomson. *N. Gehl.* 6, 331; — ferner: *Thoms. Ann.* 15, 408; auch *N. Tr.* 5, 2, 322. — A. Berthollet. *N. Gehl.* 6, 353. — Bucholz. *N. Gehl.* 9, 172. — Dumas. *Bull. phil.* 1825, 23.

Synonyme. Chlorine, Halogen, oxydirte, oxygenirte, dephlogistisirte, entbrennbarte Salzsäure, Bleichsäure; Chlore, Acide muriatique oxigéné; Chlorum, Acidum muriaticum oxygenatum. In Gasgestalt: Chlorgas, Chlorinegas, oxygenirtsalzsaures Gas, zündendes Salzgas, Gas acide muriatique oxigéné.

Geschichte. Aus dem seit undenklichen Zeiten bekannten Kochsalze scheinen die Alchemisten zuerst die wässrige Salzsäure erhalten zu haben; Priestley entdeckte mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate das salzsaure Gas. Bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure erhielt Scheele 1774 zum ersten Mal das Chlorgas, welches er nach der damaligen Lehre als eine ihres Phlogistons beraubte, also dephlogistisirte, Salzsäure ansah. Berthollet zeigte 1785, der eben aufgekommenen antiphlogistischen Chemie gemäfs, dafs dieses Chlor als eine mit Sauerstoff verbundene, als eine oxygenirte Salzsäure zu betrachten sey, eine bis 1809 allgemein angenommene Meinung. In diesem Jahre zeigten jedoch Gay-Lussac u. Thénard, durch viele Versuche unterstützt, dafs sich die chemischen Verhältnisse des Chlors auch aus einer Ansicht entwickeln lassen, nach welcher dasselbe als eine einfache Substanz betrachtet wird. H. Davy war der Erste, welcher 1810 dieser Ansicht den Vorzug und dem Chlor seinen jetzigen Namen gab.

Berthollet lehrte zuerst einige chlorsaure Salze kennen; welche Chenevix 1802 genauer untersuchte, und aus welchen es Gay-Lussac 1814 zuerst gelang, die wässerige Chlorsäure abzuscheiden. H. Davy entdeckte 1811 das Chloroxydulgas, 1815 das Chloroxydgas, welches schon früher Chenevix bemerkt und für Chlorsäure gehalten hatte; gleichzeitig wurde letzteres, so wie die oxydirte Chlorsäure vom Grafen Fr. von Stadion aufgefunden.

Das Phosgengas entdeckte John Davy; das Oel des ölerzeugenden Gases Deimann, Troostwyk, Nieuwland, Bondt u. Lauwerenburgh; die verschiedenen Arten des Chlorkohlenstoffs Faraday 1820, nachdem bereits Colin u. Robiquet den Anderthalb-Chlorkohlenstoff bemerkt, aber, seiner Natur nach, nicht erkannt hatten; das Chlorboron Berzelius 1824; den Chlorphos-

phor im Minimum GAY-LUSSAC u. THÉNARD 1808; den Chlorphosphor im Maximum H. DAVY; den Chlorschwefel HAGEMANN 1781 (*Crell N. Entd.* 4, 74) und THOMSON 1804; die Verbindung aus Sauerstoff, Chlor, Schwefel und Kohlenstoff BERZELIUS u. MARCET 1813; das Chlorselen BERZELIUS; das Chloriod GAY-LUSSAC, welcher Letztere auch in Verbindung mit THÉNARD, neben DAVY, die Natur der Chlormetalle am Genauesten untersuchte.

Vorkommen. Findet sich in beträchtlicher Menge in der Natur, theils als Salzsäure und in salzsauren Salzen, theils im Chlor-Kalium, -Natrium, -Blei, -Quecksilber und -Silber.

Darstellung. 1. In tropfbarer Gestalt: Man bringt Chlorhydrat in eine starke Glasröhre, schmelzt sie zu, und erwärmt sie bis zu 38°. Das Hydrat schmilzt und trennt sich in 2 Schichten; die obere, $^3/_4$ betragend, ist Wasser, durch wenig Chlor gefärbt, die untere ist tropfbares Chlor. Ist die Glasröhre schenkelförmig gebogen, so läfst sich das Chlor überdestilliren und so vom Wasser trennen. Auch läfst sich das durch Vitriolöl getrocknete Chlorgas mittelst starker Compression und Erkältung in den tropfbaren Zustand überführen. DAVY u. FARADAY.

2. In Gasform: Ein Gemenge von 60 Kochsalz und 44 gutem Braunstein (Manganhyperoxyd) wird mit einem Gemisch von 98 Vitriolöl und 50 Wasser übergossen, und in einer 3mal so geräumigen Flasche allmälig erwärmt, bis die Masse trocken ist. Das Chlorgas wird über erwärmtem Wasser aufgefangen. Die Masse steigt, besonders im Anfange, sehr leicht über. Ist der Braunstein Manganhyperoxydulhydrat (kein graues, sondern ein braunes Pulver gebend), so braucht man auf 60 Kochsalz 80 Braunstein und 147 Vitriolöl. Weniger vortheilhaft erhält man das Gas durch Erhitzen von wässeriger Salzsäure mit Braunstein, Mennige und andern Hyperoxyden.

Eigenschaften. 1. In tropfbarer Gestalt: Klar, dunkelgrünlichgelb, sehr flüssig, von 1,33 spec. Gewicht; noch nicht bei — 17,8° gefrierend; das Licht etwas schwächer brechend, als das Wasser. DAVY u. FARADAY.

2. In elastischer Form: Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases S. 124, 136 u. 139. Das tropfbare Chlor verwandelt sich beim Oeffnen des Gefäfses augenblicklich in Gas bis auf einen Theil, der wegen starker, wohl

mehr als — 40° betragender, Abkühlung eine Zeitlang unvergast bleibt. FARADAY. Blafsgelbes Gas. Gefriert und verdichtet sich in wasserfreiem Zustande noch nicht bei — 40°. DAVY. — Nicht brennbar; ein Wachslicht brennt darin nur dunkel fort, unter Absatz von viel Rufs. — Zerstört im feuchten Zustande die Pflanzenfarben, ohne z. B. Lackmus zuvor zu röthen; zerstört organische Gerüche und Ansteckungsstoffe. — Riecht sehr stechend und erstickend, macht, schon in geringer Menge eingeathmet, Schnupfen, Husten und Beklemmung, bei öfterem Einathmen Blutspeien und Schwindsucht.

Verbindungen des Chlors.

Chlor und Wasser.

A. *Chlorhydrat.* — Chlorgas vereinigt sich schon etwas über 0° mit wenig Wasser zu einer festen Masse. Man erhält die Verbindung rein, wenn man in mit Chlorgas gefüllte Flaschen weniger Wasser bringt, als erforderlich ist, um alles Chlor in Hydrat zu verwandeln, und dieselben einige Tage der Temperatur von 0° aussetzt. — Baumförmig krystallinische, gelbe, durchscheinende Masse, nach FARADAY ungefähr von 1,2 spec. Gewicht; bisweilen in Nadeln und rhombischen Oktaedern krystallisirt.

	M.G.			Faraday
Chlor	1	35,4	28,23	27,7
Wasser	10	90,0	71,77	72,3
Chlorhydrat	1	125,4	100,00	100,0

Bleibt bei 15,5° unverändert; zersetzt sich bei 38° in wässriges Chlor und in Chlor, welches bei offenen Gefäfsen als Gas entweicht, bei verschlossenen sich als eine besondere tropfbare Schicht abscheidet; beim nachherigen Erkälten vereinigen sich dann beide Schichten wieder zu krystallisirtem Hydrat. Das Hydrat wirkt auf Ammoniak, Ammoniaksalze und Weingeist, wie das freie Chlor. FARADAY.

B. *Wässriges Chlor. Liquide oxygenirte Salzsäure.* — Das Wasser nimmt bei der gewöhnlichen Temperatur unge-

fähr 2 Maafse Chlorgas auf. Dalton. Das damit bei + 6° gesättigte Wasser zeigt ein spec. Gewicht von 1,003 Berthollet. Es ist gelblich, zeigt den Geruch des Chlors, schmeckt nicht sauer, sondern herb. Es gefriert ungefähr bei 0°, und zerfällt dabei nach Faraday in Chlorhydrat und in Eis, welches frei von Chlor ist. Es zersetzt sich, besonders am Lichte, in wässrige Salzsäure und in Sauerstoffgas.

Ob das Chlor als solches sich mit dem Wasser verbindet, oder, nachdem es sich, wenigstens zum Theil, einerseits durch Aufnahme von Wasserstoff aus dem Wasser in Salzsäure, andrerseits durch Aufnahme von Sauerstoff in Chloroxyd oder Chlorsäure verwandelt hat, ist schwierig zu entscheiden. Auf jeden Fall zeigt die Flüssigkeit in Geruch und andern Beziehungen dieselben Verhältnisse, wie das Chlor für sich.

Chlor und Sauerstoff.

Die Affinität des Chlors zum Sauerstoff ist noch geringer, als die des Iods zum Sauerstoff, und auch hier ist keine directe Vereinigung beider Stoffe zu bewirken.

A. Chloroxydul.

Euchlorine, Protoxide de Chlore, Euchlorine; in Gasgestalt: *Chloroxydul-, Euchlorine-Gas, Gas protoxide de Chlore.*

Bildung. Bei der Zersetzung chlorsaurer Salze durch Salzsäure; vielleicht auch beim Vermischen von Salzsäure mit überschüssiger Salpetersäure.

Darstellung. 1 chlorsaures Kali wird mit 2 Salzsäure und 2 Wasser in einer kleinen pneumatischen Geräthschaft sehr gelinde und nur von unten erwärmt, am sichersten bei maskirtem Gesichte. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen, und durch Schütteln mit Quecksilber vom beigemengten Chlor befreit. Davy.

Eigenschaften. Spec. Gewicht *S.* 137. Dies Gas ist lebhafter gelb gefärbt, als das Chlorgas. — Es röthet im vollkommen trocknen Zustande das Lackmuspapier schwach, und zerstört dann seine Farbe. — Es riecht nach angebranntem Zucker, doch zugleich erstickend nach Chlor.

M.G.				Nach Gay-Luss. Maafs.	sp.G.	Nach Davy. Maafs.	sp.G.
Chlor 1	35,4	81,6	Chlorgas	1	2,4543	1	2,4543
Sauerstoff 1	8,0	18,4	Sauerstoffgas	0,5	0,5546	0,5	0,5546
Chloroxydul 1	43,4	100,0	Chloroxydulg.	1	3,0089	1,25	2,4071

Zersetzungen. 1. Das Gas explodirt durch Erwärmen, oft selbst durch die Wärme der Hand, heftig, unter Lichtentwicklung (vgl. *S.* 101 *Anm.)* und Ausdehnung, und erscheint nach der Explosion als ein Gemeng von 1 Maafs Chlorgas und 0,5 M. Sauerstoffgas. — 2. Das Gas, mit 2 Maafsen Wasserstoffgas mittelst des elektrischen Funkens detonirt, bildet Wasser und salzsaures Gas; bei weniger Wasserstoffgas bleibt Sauerstoffgas übrig. — 3. Mit salzsaurem Gase bildet es in der Wärme Wasser und Chlorgas. — 4. Mit Iod erzeugt es Chloriod und Iodsäure. — 5. Phosphor entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur darin unter Explosion, und bildet Phosphorsäure und Chlorphosphor im Max. — 6. Glühende Kohle verbrennt darin anfangs mit hellem, dann mit dunkelrothem Lichte. — 7. Schwefel und Metalle, wie Kupfer, Eisen, Antimon und Arsenik, wirken auf die Bestandtheile des Gases erst bei einer Hitze, bei welcher dasselbe für sich explodirt; der Schwefel verbrennt alsdann zu Chlorschwefel und Schwefelsäure; die Metalle verwandeln sich, zum Theil unter Feuerentwicklung, in Chlormetalle, unter Abscheidung des Sauerstoffgases. — 8. Es verwandelt das Salpetergas durch Abtreten von Sauerstoff in salpetrige und Salpetersäure, während Chlorgas frei wird. Davy.

Verbindung. Wasser nimmt sein 8 bis 10faches Maafs Chloroxydulgas in sich, und erhält dadurch eine dunkelgelbe Farbe, und einen äufserst scharfen Geschmack. Davy.

Davy hielt es neuerdings für möglich, dafs dies Chloroxydulgas nur ein Gemeng von 2 Maafsen Chloroxydgas mit 3 M. freiem Chlorgas sey, sofern er fand, dafs Wasser bei der Absorption dieses Gases immer Chlorgas zurückläfst, und dieselben Eigenschaften erhält, wie mit Chloroxydgas gesättigtes Wasser. Hiergegen spricht jedoch 1. dafs das Chloroxydulgas durch das vorgenommene Schütteln mit Quecksilber von allem Chlorgas befreit seyn

mufste, und 2. nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 8, 410), dafs das Chloroxydulgas bei seiner Zersetzung constant 2 Maafse Chlorgas gegen 1 M. Sauerstoffgas liefert, während dies Verhältnifs bei einem Gemenge variiren würde.

B. Chloroxyd.

Chloroxyd im Maximum, Stadion's dreifach oxygenirte Chlorine, chlorige Säure von Berzelius; *Deutoxide de Chlore; — Chloroxydgas, Gas deutoxide de chlore.*

Darstellung. 1. In tropfbarer Gestalt: Faraday bringt in den einen Schenkel der Röhre chlorsaures Kali und Vitriolöl, und erwärmt ihn nach 24 Stunden bis zu 38°, während der andere bis zu — 18° abgekühlt ist (vgl. *S.* 144).

2. In Gasgestalt: a. Stadion schmelzt chlorsaures Kali in einer kleinen Glasretorte in eine zusammenhängende Masse zusammen, übergiefst es nach dem Erkalten mit 4 Vitriolöl und erhitzt, innerhalb 3 Stunden, allmälig in einem Wasserbade von + 12° bis zu 100°. — b. Davy macht einen Teig von 2 Grammen gepulvertem chlorsauren Kali und von wenig Vitriolöl, bringt diesen in eine Retorte, und erhitzt diese allmälig in Wasser, dem etwas Weingeist beigefügt ist, damit die Erhitzung nicht bis zu 100° steige. — c. Gay-Lussac nimmt zu diesem Teige Vitriolöl, das mit $\frac{1}{2}$ Wasser verdünnt ist.

Das zuerst an das Vitriolöl tretende und dasselbe bräunende Chloroxyd entwickelt sich beim Erhitzen; so wie die Hitze zu stark ist, und besonders nicht die Masse, sondern das entwickelte Gas trifft, so erfolgt Explosion; daher ist auch hier das Gesicht zu maskiren. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen; dieses wird zum Theil in Calomel verwandelt, da dem Chloroxydgas immer, besonders gegen das Ende des Processes, etwas freies Chlor- und Sauerstoff-Gas beigemengt ist. Stadion.

Eigenschaften. Das tropfbare Oxyd ist sehr flüssig, satt gelb, durchsichtig; vergast sich beim Oeffnen des Gefäfses mit grofser Schnelligkeit. — Spannung und spec. Gew. des Gases *S.* 124 u. 137. Es ist lebhafter gelb gefärbt, als das Chlor- und das Chloroxydul-Gas. — Es verändert nicht trocknes Lackmuspapier, Stadion; es zerstört die Farbe des feuchten, ohne zuvor zu röthen, Stadion, Davy. Es riecht

nicht so erstickend wie Chlor, Stadion; es riecht gewürzhafter als das Chloroxydul (dem gebrannten Zucker ähnlich), ohne allen Nebengeruch nach Chlor, Davy.

Nach Stadion.

	M.G.				Maafs.	sp. Gew.
Chlor	1	35,4	59,6	Chlorgas	1	2,4543
Sauerstoff	3	24,0	40,4	Sauerstoffgas	1,5	1,6639
Chloroxyd	1	59,4	100,0	Chloroxydgas	1,5	2,7455

Nach Davy und Gay-Lussac.

	M.G.				Maafs.	sp. Gew.
Chlor	1	35,4	52,5	Chlorgas	1	2,4543
Sauerstoff	4	32,0	47,5	Sauerstoffgas	2	2,2186
Chloroxyd	1	67,4	100,0	Chloroxydgas	2	2,3365

Zersetzungen. 1. Das Gas bleibt im Dunkeln unverändert, im Sonnenlichte trennt es sich allmälig in seine Bestandtheile; rasche Erhitzung bis zu 100°, elektrischer Funken, selbst Schütteln mit Quecksilber bewirkt eine augenblickliche, mit lebhafter Verpuffung und Lichtentwicklung, und oft mit Zerschmetterung der Gefäfse verbundene Trennung. Dabei liefern nach Stadion 3 Maafse Chloroxydgas 2 M. Chlorgas und 3 M. Sauerstoffgas; nach Davy und Gay-Lussac dagegen liefern 2 M. dieses Gases 1 M. Chlorgas gegen 2 M. Sauerstoffgas. — 2. 3 Maafs Chloroxydgas, mit ungefähr 8 M. Wasserstoffgas gemengt, detoniren durch den elektrischen Funken zu Wasser und zu Salzsäure. Stadion. — 3. Mit Ammoniakgas zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur. Stadion. — 4. Nach Stadion und Davy veranlafst der Phosphor und nach Stadion veranlafst auch der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Verpuffung des Gases. — 5. Quecksilber verschluckt das Gas langsam, sich in Chlorquecksilber und chlorsaures Quecksilberoxydul verwandelnd. Stadion. — 6. Mit wässrigen Alkalien zersetzt sich das Chloroxydgas in Chlorsäure und Salzsäure, die sich mit dem Alkali vereinigen; hinzugefügte verdünnte Säure stellt den Geruch und die Farbe des Chloroxyds wieder her. Stadion, Davy.

Verbindung. *Wässeriges Chloroxyd.* — 1 Maafs Wasser absorbirt mehr als 7 M. Chloroxydgas, Stadion. Das wäss-

rige Chloroxyd ist hochgelb, schmeckt herb und ätzend und nicht sauer, stöfst an der Luft weifse Nebel aus, fällt das salpetersaure Silber erst im Verhältnifs, als es sich zersetzt, und verhält sich zum Geruch und gegen Lackmus, wie das Gas. Es zersetzt sich nicht im Dunkeln; dagegen zerfällt es im Tageslicht in Monaten, im Sonnenlicht in wenigen Stunden in Chlor und in Chlorsäure. Stadion. Die prädisponirende Affinität des Wassers zur Chlorsäure bewirkt, dafs sich der Sauerstoff des Chloroxyds blofs mit einem Theil von dessen Chlor vereinigt.

Nach Berzelius bilden sich unter gewissen Umständen Verbindungen des Chloroxyds mit Alkalien (chlorigsaure Salze), welche eigenthümlich scharf schmecken und Pflanzenfarben zerstören. Ob jedoch die unten zu beschreibenden Chlor-Alkalien wirklich für solche Verbindungen zu nehmen sind, müssen weitere Untersuchungen unterscheiden.

C. Chlorsäure.

Hyperoxydirte, hyperoxygenirte Salzsäure, Acide chlorique, Acide muriatique suroxigéné, Acidum chloricum.

Bildung. 1. Wenn man wässriges Chloroxyd dem Lichte aussetzt. — 2. Wenn man Chlor mit Wasser und einem fixen Alkali oder mit Quecksilberoxyd zusammenbringt, wodurch die prädisponirende Affinität des Alkali's zu Salz- und Chlor-Säure die Zersetzung des Wassers und die Bildung dieser 2 Säuren veranlafst wird, indem sich 1 M.G. Chlor mit 5 M.G. Sauerstoff des Wassers zu Chlorsäure vereinigt, während 5 M.G. Wasserstoff des Wassers mit 5 M.G. Chlor Salzsäure erzeugen; nicht alles Chlor geht jedoch hierbei in diese beiden sauren Formen über, und zwar um so weniger, je schwächer die Salzbasis und je verdünnter die Flüssigkeit. Ueber eigenthümliche Umstände, welche bei der Sättigung von wässrigem kohlensauren Kali mit Chlorgas statt finden, s. Wagenmann (*Gilb.* 35, 115); Geiger (*Repert.* 15, 45); ferner *Mag. Pharm.* 8, 79; Robiquet (*J. Pharm.* 10, 93).

Man kennt die Säure noch nicht in reiner Gestalt.

	M.G.			Chenevix.	Vauquelin.	Gay-Luss.	Maafs.	
Chlor	1	35,4	46,95	45	35	46,8	Chlorgas	1
Sauerstoff	5	40,0	53,05	55	65	53,2	Sauerstoffg.	2,5
Chlorsäure	1	75,4	100,00	100	100	100,0		

Verbindungen. a. *Wässrige Chlorsäure.* — Darstellung. 1. Man zersetzt in Wasser aufgelösten chlorsauren Baryt durch Schwefelsäure, die mit 5 Wasser verdünnt ist. Die über dem schwefelsauren Baryt befindliche und von demselben durch Decanthiren zu trennende Säure darf sich weder mit Schwefelsäure, noch mit chlorsaurem Baryt trüben. Gay-Lussac. — 2. Man zersetzt eine heifse wässrige Lösung des chlorsauren Kali's durch wässrige saure flufssaure Kieselerde, filtrirt nach einigem Erhitzen, fügt zum Filtrat so lange chlorsaures Kali, als dieses sich noch in eine gallertartige Masse verwandelt, schlägt das unzersetzt gebliebene chlorsaure Kali durch Weingeist nieder, und läfst diesen bei 12° freiwillig verdampfen. Berzelius.

Farblose Flüssigkeit, die man durch gelindes Abdampfen bei 40° zu einer ölartigen Consistenz und ungefähr bis zu 1,3 spec. Gew. bringen kann. Ihr Gefrierpunct ist unbekannt. Sie röthet Lackmuspapier, und zerstört nach Vauquelin seine Farbe erst nach einigen Tagen; schmeckt sauer, zusammenziehend und etwas stechend; nach Gay-Lussac ist sie geruchlos, nach Vauquelin riecht sie bei einiger Concentration etwas stechend.

Die wässrige Chlorsäure läfst sich gröfstentheils unverändert überdestilliren, während sich ein geringerer Theil in Chlor- und Sauerstoff-Gas zersetzt. Durch Licht wird sie nicht zersetzt. Salzsäure zersetzt sie in Chlor und Wasser; Hydrothionsäure in Wasser, Schwefel oder Schwefelsäure und in Chlor oder Salzsäure, je nach dem Verhältnisse; schweflige Säure in Schwefelsäure und Chlor oder Salzsäure. Zink löst sich in ihr nach Gay-Lussac und nach Berzelius unter Wasserstoffgasentwicklung und ohne dafs die Chlorsäure zersetzt wird, nach Vauquelin ohne Wasserstoffgasentwicklung, und unter Bildung von Salzsäure auf.

b. Mit den salzfähigen Basen erzeugt sie die *chlorsauren, hyperoxydirtsalzsauren Salze, Chlorates, Muriates suroxigénés.* Man erhält sie 1. in Gesellschaft von salzsauren Salzen, von denen sie durch Krystallisation und auf andre Weise zu trennen sind, beim Hindurchleiten des Chlorgases durch ein reines oder kohlensaures, in Wasser gelöstes Alkali (*S.* 376); 2. durch Vermischen der wässrigen Chlorsäure mit einer Basis. — Die chlorsauren Salze werden sämmtlich in der Hitze zersetzt; die chlorsauren Metalloxyde entwickeln entweder die 5 M.Gew. Sauerstoff der Chlorsäure und 1 M.G. Sauerstoff der Basis, und es bleibt Chlormetall; oder, wenn das Metall gröfsere Affinität gegen den Sauerstoff als gegen das Chlor hat, so entwickeln sich nur die 5 M.G. Sauerstoff der Chlorsäure, oder weniger, nebst Chlorgas, und es bleibt Metalloxyd. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, Arsenik, Antimon, Schwefelmetallen, Zucker u. s. w. verpuffen sie, oft mit der heftigsten Gewalt, sowohl durch Erhitzung, als auch oft durch den Stofs, weil der an das Chlor nur lose gebundene Sauerstoff mit den brennbaren Körpern eine innigere Verbindung eingeht. Die mit brennbaren Stoffen gemengten chlorsauren Salze entzünden sich zum Theil durch Vitriolöl, wahrscheinlich, sofern dieses erhitztes Chloroxyd entwickelt, welches seinen Sauerstoff leicht an die brennbaren Körper abtritt. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen sie schon in der Kälte unter Entwicklung von Chloroxyd, welches mit Chlorgas und nach Davy bei Anwendung der Schwefelsäure mit $^1/_{20}$, bei Anwendung der Salpetersäure mit $^1/_5$ Sauerstoffgas gemengt ist; diese Zersetzung ist oft mit heftigem Verknistern, *und* selbst mit Blitzen verbunden, was von der Zersetzung des entwickelten Chloroxydgases durch die höhere Temperatur abzuleiten ist. Salzsäure entwickelt Chloroxydulgas und Chlorgas, ohne Sauerstoffgas. Phosphorsäure, Arseniksäure, Kleesäure, Citronensäure und Weinsteinsäure bewirken in der Hitze ähnliche Zersetzungen. Essig- und Benzoe-Säure wirken nicht zersetzend. — Alle chlorsaure Salze sind in Was-

ser, mehrere sind auch in Weingeist auflöslich; sie zeigen durchaus keine Wirkung auf Pflanzenfarben; sie schlagen keine Metallauflösung nieder.

D. Oxydirte Chlorsäure.

Bildet sich: 1. wenn man in wässeriges Chloroxyd die 2 polaren Dräthe einer Voltaischen Säule leitet, wo sich im Anfange des Versuchs kaum Gasentwicklung zeigt, und nach einigen Stunden am + Pol wenig Sauerstoff und Chlor entwickelt, und am — Pole Wasserstoffgas in einem gröfseren Verhältnifs zum Sauerstoffgase, als von 2 : 1 Maafs. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit entfärbt und in wässrige oxydirte Chlorsäure verwandelt. — 2. Läfst man Vitriolöl auf chlorsaures Kali unter 100^0 wirken, so nimmt es aus 2 Mischungsgewichten desselben blofs 1 M.G. Kali auf, um damit doppelt-schwefelsaures Kali zu erzeugen, während sich 1 M.G Chlor mit 3 Sauerstoff als Chloroxyd entwickelt, und 1 M.G. Chlor mit 7 M.Gewichten Sauerstoff vereinigt, als oxydirte Chlorsäure, mit 1 M.G. Kali verbunden zurückbleibt. Stadion.

Noch nicht in reiner Gestalt bekannt.

	M.G.		Nach Stadion	Maafs	
Chlor	1	35,4	38,7	Chlorgas	1
Sauerstoff	7	56,0	61,3	Sauerstoffgas	3,5
Oxydirte Chlorsäure	1	91,4	100,0		

Verbindungen. 1. *Wässrige oxydirte Chlorsäure.* Man erhält sie entweder nach dem unter 1. bei ihrer Bildung Angeführten, oder auch folgendermaafsen: Man fügt nach und nach zu 2 Vitriolöl 1 gepulvertes chlorsaures Kali, erwärmt den entstandenen gelben Brei nach 24 Stunden gelinde im Wasserbade, bis er entfärbt ist und nicht mehr riecht; hierauf verdünnt man ihn mit kaltem Wasser, und bringt die Masse aufs Filtrum, auf welchem $^9/_{32}$ des angewandten chlorsauren Kali's an oxydirtchlorsaurem Kali bleiben. Dieses Salz wird in einer tubulirten Retorte mit gleichviel Vitriolöl und $^1/_2$ Wasser übergossen und bis zu 138^0 erwärmt, wo zuerst Wasser, dann wässrige oxydirte Chlorsäure, und zuletzt leicht

ein wenig Chlor übergeht. Die Säure wird von anhängender Schwefel- und Salz-Säure durch Barytwasser und Silberoxyd befreit, und durch behutsames Abdampfen concentrirt. STADION.

Farblose und geruchlose Flüssigkeit von stark und angenehm saurem Geschmack, lackmusröthend, ohne die Farbe zu zerstören. Verdampft bei ungefähr 138° unzersetzt. Wird weder durch das Sonnenlicht zersetzt, noch auch durch schweflige, Hydrothion- und Salz-Säure. STADION.

2. Mit salzfähigen Grundlagen zu *oxydirtchlorsauren Salzen*, die noch wenig bekannt sind. Die ox. Chlorsäure hat eine sehr grofse Affinität zu den Salzbasen. Die ox. chlorsauren Metalloxyde gehen ungefähr bei 200° unter Entwicklung des Sauerstoffs in Chlormetalle über; sie verpuffen nur schwach mit brennbaren Körpern; werden unter 100° selbst von den stärksten Säuren, wie Schwefelsäure, nicht zersetzt. Sie sind zum Theil schwierig in Wasser löslich; sie fällen jedoch nicht die Blei- und Silber-Salze. STADION.

Dafs die ox. Chlorsäure ihres gröfsern Gehalts an Sauerstoff ungeachtet in ihrer Verbindung mit Wasser oder Salzbasen schwieriger zersetzt wird, als die Chlorsäure, rührt ohne Zweifel daher, dafs sie, als eine stärkere Säure, von Wasser und Salzbasen mit stärkerer Affinität gehalten wird.

Chlor und Wasserstoff.

Salzsäure.

Kochsalzsäure, Seesalzsäure, Hydrochlorsäure, Acide muriatique, Acide hydrochlorique, Acidum muriaticum; und als Gas: *salzsaures Gas, Gas acide muriatique, Gas acidum muriaticum.* — Findet sich in Gasgestalt in den Dämpfen der Vulkane; mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Bittererde und Kupferoxyd im unorganischen, mit erstern 3 im organischen Reiche.

Bildung. 1. Ein Gemenge aus gleichen Maafsen Chlor- und Wasserstoff-Gas, dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich augenblicklich unter Feuerentwicklung und Verpuffung in salzsaures Gas; schwächer wirkendes Licht, wie Tageslicht, bewirkt langsame Vereinigung; im Dunkeln bleiben beide Gase unvereinigt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Häufig

erfolgt im Sonnenlicht keine rasche, sondern nur eine langsame Vereinigung; so gieng es BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 443 *u. in s. Lehrb.* 1, 93) und mir besonders oft im Winter; selbst als BISCHOF die Temperatur des Sperrungswassers so sehr erhöhte, als es die Hand nur ertragen konnte, erfolgte in der Sonne bei heiterm Himmel im Winter keine Verpuffung. In andern Fällen erfolgte dieselbe schon im Tageslichte; bei SILLIMAN (*Sill. amer. J.* 3, 343; auch *Phill. Ann.* 3, 153; auch *N. Tr.* 7, 2, 161), als der Himmel mit dicken Schneeflocken bedeckt war; bei mir, als ich an einem heitern Sommertage im Freien, im Schatten eines Hauses, die Gase zusammentreten liefs und das Glas eben in das Sonnenlicht bringen wollte. — Die Verpuffung durch das Sonnenlicht tritt ein, wenn das Gasgemenge in weifsem Glase eingeschlossen ist; unter dunkelblauem erfolgt die Verbindung ohne Explosion innerhalb einer Minute; unter rothem Glase gar nicht oder sehr langsam. SEEBECK. An einem heitern Sommertage erfolgte bei BISCHOF die Verpuffung auch hinter blauem Glase. Das Licht des indianischen Weifsfeuers bewirkt nach SEEBECK Verpuffung; nach BISCHOF weder dieses, noch das Licht des auf 2 entgegengesetzten Seiten vom Gasgemenge in Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors. BRANDE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 205) bewirkte die Verbindung, oft selbst mit Explosion, durch das lebhafte Licht der die Kette der Voltaischen Säule schliefsenden Kohle, nicht durch das Licht, das sich beim Verbrennen des ölerzeugenden Gases entwickelte. — Auch wenn man in das Gemenge einen bis zu 150° erhitzten Ziegelstein, oder einen flammenden Körper bringt, oder wenn man das Gemenge durch eine glühende Röhre leitet, oder wenn man durch dasselbe den elektrischen Funken schlagen läfst, so findet die Vereinigung unter heftiger Explosion statt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die Verpuffung durch den elektrischen Funken zeigt sich noch bei 24facher Verdünnung als ein blitzähnliches Leuchten; auch wenn zu 1 Maafs des Gemenges 18 M. Sauerstoffgas beigefügt sind, ist es auf diese Art noch entzündlich. DAVY.

2. Das Chlor zersetzt vermöge seiner grofsen Affinität zum Wasserstoff alle Wasserstoffverbindungen, mit deren Wasserstoff es sich zu Salzsäure vereinigt. Das Wasser zersetzt es jedoch nicht im Dunkeln, dagegen im Lichte, schon im Tageslichte, und in der Glühhitze (indem man Chlorgas mit Wasserdampf durch eine glühende Porcellanröhre leitet), Sauerstoffgas entwickelnd. Ist neben Chlor und Wasser noch ein Körper gegeben, der einige Affinität gegen den Sauer-

stoff des Wassers hat, z. B. Boron, Phosphor, Schwefel, Selen, Iod, viele Metalle und organische Stoffe (vermöge ihres Gehalts an Kohlenstoff), so erfolgt die Zersetzung des Wassers und die Bildung von Salzsäure sehr leicht. Das Chlor verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff des Boron-, Phosphor- und Arsenik-Wasserstoffgases, der Hydrothion- und Hydriod-Säure, des Ammoniaks und vieler organischer Verbindungen, wie des Weingeistes, Aethers, flüchtigen Oels, Fetts und Harzes; das ölerzeugende Gas zersetzt es nur bei höherer Temperatur; das Kohlenwasserstoffgas am Sonnenlichte mit Verpuffung. Gay-Lussac u. Thénard.

Darstellung. 1. In tropfbarer Gestalt. *S.* 144.

2. Als Gas. 2 Kochsalz werden mit 1 ½ Vitriolöl in einem Gasentwicklungsapparate zusammengebracht und allmälig gelinde erhitzt; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande farblose Flüssigkeit, an lichtbrechender Kraft der tropfbaren Kohlensäure gleichkommend. — Spannung, spec. Gew. und lichtbrechende Kraft des Gases *S.* 124, 137 u. 139. Das Gas ist farblos. Es raucht an der feuchten Luft; riecht eigenthümlich erstickend; nicht athembar. Macht Entzündung und Jucken der Haut. Röthet stark Lackmus. Nicht brennbar; löscht brennende Lichter aus, doch zeigen sie vor dem Verlöschen eine grüne Flamme.

	M.G.				Maafs	sp.Gew.
Chlor	1	35,4	97,25	Chlorgas	1	2,4543
Wasserstoff	1	1	2,75	Wasserstoffgas	1	0,0693
Salzsäure	1	36,4	100,00	Salzsaures Gas	2	1,2618

Zersetzungen. 1. Durch fortgesetztes Hindurchschlagen elektrischer Funken kann man höchstens $^1/_{35}$ des Gases in Chlorgas und Wasserstoffgas zerlegen. Henry. — 2. Salzsaures Gas, mit Sauerstoffgas gemengt, bildet durch Elektrisiren Wasser und Chlorgas. — 3. Metalle, namentlich Kalium bei der gewöhnlichen Temperatur, Zink, Zinn u. s. w. in der Hitze, Quecksilber, besonders beim Elektrisiren, zer-

setzen das salzsaure Gas in Chlormetall und in 0,5 Maafs Wasserstoffgas. — 4. Die Oxyde des Kaliums, Baryums, Strontiums, Calciums, Magniums, Eisens, Blei's, Silbers und Quecksilbers bilden mit Salzsäure Wasser und Chlormetall, letztere 3 bei gewöhnlicher, die übrigen erst bei höherer Temperatur, Baryt und Strontian nach CHEVREUL (*Ann. Chim.* 84, 285) unter Erglühen, Kalk unter starker Wärmeentwicklung. Mit Hyperoxyden, wie Braunstein, zersetzt sich das salzsaure Gas in Chlormetall und freies Chlor, weil der überschüssige Sauerstoff des Hyperoxyds aus der Salzsäure mehr Wasserstoff aufnimmt, und Chlor frei macht, als sich Chlor mit dem Metall verbinden kann. — Kohle und andere nicht metallische Stoffe zeigen auf die Salzsäure bei keiner Temperatur eine zersetzende Wirkung.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige Salzsäure, liquide Salzsäure, Salzgeist, saurer Salzgeist, rauchender Salzgeist, Spiritus salis acidus, fumans.*

Das salzsaure Gas verdichtet sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Nebeln wässriger Salzsäure; es wird schnell vom Eise unter Schmelzung desselben verschluckt; noch schneller vom Wasser, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Das Wasser absorbirt nicht ganz ein gleiches Gewicht salzsauren Gases; nach DAVY absorbirt 1 Maafs Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 480 Maafse Gas, und erhält dadurch ein spec. Gewicht von 1,2109.

Man erhält die wässrige Salzsäure am besten, wenn man in einem im Sandbade befindlichen Glaskolben 6 Kochsalz mit einem kaltgewordenen Gemisch aus 5 bis 6,4 Vitriolöl (vgl. GEIGER, *N. Tr.* 3, 1, 462 u. 4, 2, 462) und 1 Wasser übergiefst, das salzsaure Gas durch Erhitzen bis zur Trockene und bis zum anfangenden Glühen entwickelt, und mittelst Verbindungsröhren durch 3 mit kaltem Wasser umgebene Woulfe'sche Flaschen leitet, von denen die erste nur wenig Wasser enthält, während die 2 andern mit reinem Wasser zur Hälfte gefüllt sind. Die in der ersten Flasche gesammelte Salzsäure enthält Eisenoxyd; die übrigen 2 Flaschen ent-

halten höchst reine wässrige Salzsäure. Enthalten die Flaschen zusammen nur soviel Wasser, wie das angewandte Kochsalz beträgt, so wird die wässerige Salzsäure sehr concentrirt. Im Grofsen bedient man sich zur Entwicklung der Salzsäure gufseiserner, mit Thon überzogener Gefäfse, wodurch Verunreinigung mit Eisen, schwefliger Säure und einem stinkenden öligen Wesen erfolgen kann.

Die wässrige Salzsäure ist farblos, wenn sie nicht durch eine Spur von Eisenoxyd gelb gefärbt ist. Sie gefriert erst unter dem Gefrierpuncte des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse. Lichtbrechende Kraft, die des Wassers = 1,0 gesetzt, bei Salzsäure von 1,055 spec. Gewicht = 1,053; bei 1,087 spec. Gewicht = 1,088; bei 1,121 spec. Gewicht = 1,121; bei 1,146 spec. Gewicht = 1,138 und bei 1,177 spec. Gewicht = 1,180; also nimmt sie mit der Dichtigkeit in einem geraden einfachen Verhältnisse zu. Crighton (*Schw.* 17, 182). In concentrirtem Zustande raucht sie an der Luft; sie kocht um so leichter, je concentrirter sie ist, indem sich ein Theil des salzsauren Gases aus ihr entwickelt; bei geringerer Concentration siedet sie dagegen schwieriger als Wasser. Eine starke Säure wird durch Kochen schwächer, eine schwache stärker, und am Ende ist der Rückstand von beiden der Stärke nach gleich. Dalton. — Schmeckt sehr sauer, wirkt wenig ätzend. Riecht rein stechend sauer, jedoch bei Verunreinigung mit Eisen safranartig. — Im Kreise der Voltaischen Säule entwickelt sie am negativen Pole Wasserstoffgas, am positiven Chlor.

Gehalt der wässrigen Salzsäure an *salzsaurem Gase*, bei 25°; nach Edm. Davy.

Spec. Gew.	Proc. des salzs. Gases.	Spec. Gew.	Proc. des salzs. Gases.
1,21	42,43	1,11	20,3
1,20	40,80	1,10	20,20
1,19	38,38	1,09	18,18
1,18	36,36	1,08	16,16
1,17	34,34	1,07	14,14
1,16	32,32	1,06	12,12
1,15	30,30	1,05	10,10
1,14	28,28	1,04	8,08
1,13	26,26	1,03	6,06
1,12	24,24	1,02	4,04
		1,01	2,02

Gehalt der wässrigen Salzsäure an *hypothetisch trockener Salzsäure* *).

Nach Kirwan u. Dalton.			Nach Ure, im Auszug.			
Spec. Gew.	Säure-procente.	Sied-punct.	Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.
1,199	25,6	49°?	1,1920	28,30	1,0999	14,72
1,181	23,4	65 ?	1,1863	27,45	1,0941	13,87
1,166	21,6	76	1,1808	26,60	1,0883	13,02
1,154	20,0	87	1,1753	25,75	1,0823	12,17
1,144	18,7	100	1,1698	24,90	1,0765	11,32
1,136	17,5	103	1,1642	24,05	1,0707	10,47
1,127	16,4	105	1,1587	23,20	1,0649	9,62
1,121	15,5	109	1,1531	22,36	1,0596	8,77
1,094	12,1	111	1,1471	21,51	1,0533	7,92
1,075	9,91	109	1,1410	20,66	1,0477	7,07
1,064	8,40	107	1,1351	19,81	1,0399	5,94
1,047	6,49	105	1,1293	18,96	1,0304	4,53
1,035	5,21	104	1,1233	18,11	1,0209	3,11
1,018	2,65	102	1,1173	17,26	1,0133	1,98
1,009	1,36	101	1,1115	16,41	1,0095	1,41
			1,1058	15,56	1,0010	0,28

b. Die wässrige Salzsäure ist mit Wasserstoffhyperoxyd verbindbar. *S.* 241. — c. Sie löst etwas Boron auf.

d. Mit den salzfähigen Grundlagen vereinigt sich die Salzsäure zu den *salzsauren Salzen, Muriates, Hydrochlorates.* Man bildet sie: 1. durch Zusammenbringen der Salzsäure mit einer Basis; 2. eines Chlormetalls mit Wasser. 3. Durch Auflösen verschiedener Metalle in wässriger Salzsäure, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt. Einige Metalloxyde, wie Silberoxyd und Quecksilberoxydul, können keine neutrale salzsaure Salze erzeugen, weil sie sich mit Salzsäure bei der gewöhnlichen Temperatur in Wasser und Chlormetalle zersetzen. In der Hitze sublimiren sich entweder die einfach-salzsauren Salze (Salmiak), oder sie zersetzen sich in salzsaures Gas und zurückbleibende Basis (salzsaure Alaunerde), oder sie zersetzen sich in Wasser und Chlormetall (salzsaurer Kalk); letzteres findet zuweilen schon bei der Krystallisation statt, so daſs man dergleichen salzsaure Salze nur im flüssigen Zustande kennt (salzsaures Natron). Die basisch-salzsauren Salze verwandeln sich gewöhnlich beim Erhitzen, unter Entwicklung von Wasser, in eine Verbindung

*) 27,4 hypoth. trockene Salzsäure sind = 36,4 salzsaurem Gas.

von Metalloxyd mit Chlormetall. Schwefelsäure und Salpetersäure trennen die Salzsäure von den leichten Metalloxyden ab; gegen mehrere schwere hat dagegen die Salzsäure eine gröſsere, oft die gröſste Affinität; doch scheidet das Vitriolöl nach Vogel die Salzsäure vom Kobalt- und Zink-Oxyd und vom Mangan-, Zinn- und Eisen-Oxydul schon in der Kälte, und vom Antimon-, Wismuth- und Kupfer-Oxyd in der Hitze. In höherer Temperatur werden die salzsauren Salze auch durch Phosphorsäure und Boraxsäure zerlegt. — Die einfach-salzsauren Salze sind sämmtlich in Wasser, meistens auch in Weingeist auflöslich; ihre Auflösungen geben mit aufgelösten Silberoxyd- und Quecksilberoxydul-Salzen weiſse, käsige, nicht in Salpetersäure lösliche Niederschläge. — *Die* basischen salzsauren Salze sind meistens in Wasser unauflöslich.

e. Mit einigen organischen Stoffen, wie Weingeist, Terpenthinöl u. s. w.

Chlor und Kohlenstoff.

Kohle äuſsert selbst in der Glühhitze keine Wirkung auf das Chlor, auſser sofern ein geringer Gehalt an Wasserstoff anfangs etwas Salzsäure erzeugt. Gay-Lussac u. Thénard und Davy. Nur auf indirectem Wege lassen sich Verbindungen von Chlor und Kohlenstoff bewerkstelligen.

A. Halb-Chlor-Kohlenstoff.

Wenn Julin Salpetersäure bereitete durch Destillation von Salpeter mit einem besondern, schwefelkieshaltenden, aus dem Wasser des Fahluner Bergwerks erhaltenen Eisenvitriol in einer eisernen Retorte, so erhielt er in der ersten Röhre Schwefel, in der zweiten einige Grane kleine federartige Krystalle der hier zu betrachtenden Materie, welche vom beigemengten Schwefel und schwefelsauren und salzsauren Ammoniak durch Kochen mit Kali, Auswaschen, Trocknen und Sublimiren gereinigt wurde.

Eigenschaften. Weiſse, zarte, wie es scheint, 4seitige Nadeln. Langsam in Wasser niedersinkend. Schmilzt, kocht und sublimirt sich zwischen 175 und 200°; sublimirt sich, ohne zu schmelzen, in langen Nadeln, bei 120°. Riecht eigenthümlich, etwas nach Wallrath; geschmacklos.

		M.G.	Phillips u. Faraday	
Kohlenstoff	2	12,0	25,32	24,15
Chlor	1	35,4	74,68	72,50
Halb-Chlor-Kohlenstoff	1	47,4	100,00	96,65

Zersetzungen. 1. Der Halb-Chlor-Kohlenstoff, durch eine rothglühende, mit Bergkrystallstücken gefüllte Porcellanröhre in Dampfform geleitet, zerfällt in sich absetzende Kohle und in übergehendes Chlorgas. Phillips u. Faraday. — 2. Er verbrennt am Kerzenlicht mit grünblauer Flamme und schwachem Geruch nach Chlor, und verlischt bei der Entfernung vom Lichte. Julin. Der mit Sauerstoffgas gemengte Dampf desselben verpufft über Quecksilber durch den elektrischen Funken, ohne Aenderung des Umfangs des Sauerstoffgases, zu kohlensaurem Gas und zu Chlorquecksilber; bei zu wenig Sauerstoffgas erfolgt Ausdehnung durch Bildung von Kohlenoxydgas. Phillips u. Faraday. — 3. 9 Gran engl., mit Kupferoxyd geglüht, geben Chlorkupfer, metallisches Kupfer und 5,7 Würfelzoll engl. kohlensaures Gas. Phillips u. Faraday. — 4. 1 Chlor-Kohlenstoff, in Dampfform durch eine Kalk-haltende Glasröhre geleitet, bildet unter Absatz von Kohle (und Erzeugung von kohlensaurem Kalk? Gm.) Chlorcalcium, dessen Chlor hinreicht, um 2,95 Hornsilber zu erzeugen. Phillips u. Faraday. — 5. Erhitztes Kalium verbrennt im Dampfe dieses Stoffes mit lebhafter Flamme zu Chlorkalium, wobei die Kohle abgesetzt wird. Auch Phosphor, Eisen und Zinn scheiden aus dem Dampfe in der Glühhitze Kohle ab, das Chlor aufnehmend. Julin. — Wird durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure und durch kochendes wässriges Kali weder zersetzt, noch gelöst. Verändert sich nicht im Chlorgas, auch nicht beim Glühen oder bei Einwirkung des Sonnenlichts. Julin.

Verbindungen. Unauflöslich in kaltem und heifsem Wasser. Julin.

In Weingeist, Aether und Terpenthinöl löslich.

B. *Einfach-Chlor-Kohlenstoff.*

Darstellung. Man leitet den Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff langsam durch eine mit Porcellanstücken gefüllte glühende Porcellanröhre. Diese steht mit einer 3mal auf- und niedergebogenen,

mit den unteren Knien in Wasser befindlichen, Glasröhre in Verbindung, in welcher sich der Dampf verdichtet. Um die Flüssigkeit vom lose beigemischten Chlor zu befreien, destillirt man sie wiederholt aus einer Biegung der von der Porcellanröhre getrennten und an diesem Ende verschlossenen Glasröhre in die andere. Um sie endlich vom unzersetzt gebliebenen Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff zu trennen, erhitzt man sie, bis ihre Dämpfe alle Luft aus der Röhre getrieben haben; hierauf verschliefst man das noch offene Ende derselben, läfst erkalten, und bewirkt durch ganz schwache Erwärmung der Flüssigkeit, dafs blofs der Einfach-Chlor-Kohlenstoff nach der einen Richtung hin übergeht, während der Anderthalb-Chlorkohlenstoff zurückbleibt. — Der Einfach-Chlorkohlenstoff ist rein, wenn ein Tropfen desselben an der Luft ohne allen Rückstand verdampft.

Eigenschaften. Wasserhelle tropfbare Flüssigkeit von 1,553 spec. Gewicht, nach Wollaston von einer lichtbrechenden Kraft = 1,4875; nicht die Elektricität leitend. Gefriert noch nicht bei — 18°; siedet bei 71 bis 77°.

	M.G.	Nach Faraday	
Kohlenstoff	1	6	14,5
Chlor	1	35,4	85,5
Einfach-Chlor-Kohlenstoff	1	41,4	100,0

Zersetzungen. 1. Durch eine glühende Röhre geleitet, welche mit Stücken von Bergkrystall gefüllt ist, zerfällt er zum Theil in sich absetzende Kohle und sich entwickelndes Chlorgas. — 2. Er verbrennt nicht, für sich erhitzt, dagegen in der Weingeistflamme mit lebhafter gelber Flamme und unter Bildung von Salzsäure. — 3. Sein mit Wasserstoffgas gemengter Dampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt, unter Feuerentwicklung, in salzsaures Gas und abgesetzte Kohle; elektrische Funken, wiederholt durch dies Gemenge geschlagen, bewirken dieselbe Zersetzung. Knallluft, mit dem Dampfe des Einfach-Chlorkohlenstoffs beladen, zerfällt durch den elektrischen Funken, unter Verpuffung, zu Kohlenoxyd, von einem dem vorhanden gewesenen Was-

serstoffgas gleichen, und in salzsaures Gas, von doppeltem Umfange. — 4. Kalium wirkt in der Kälte nicht ein; im Dampfe des Chlorkohlenstoffs erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Lichte, unter Absatz der Kohle, zu Chlorkalium. Aehnlich verhalten sich viele andere Metalle. — 5. Der Dampf, über glühenden Baryt geleitet, erzeugt unter lebhafter Feuerentwicklung Chlorbaryum, Kohlensäure und ein wenig Kohle. — Unzersetzbar durch Salpeter-, Schwefel- und Salz-Säure, und auch nicht darin löslich.

Verbindungen. Nicht löslich in Wasser, wässrigen Säuren und wässrigen Alkalien.

a. Er löst das Iod bei gewöhnlicher Temperatur mit schöner rother Farbe auf, ohne weitere Veränderung.

b. Er verschluckt reichlich Chlorgas und färbt sich gelb. Diese Verbindung verwandelt sich nicht am Tageslichte, aber am Sonnenlichte in Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff. FARADAY.

c. Er ist in Weingeist, Aether und flüchtigen und fetten Oelen löslich. FARADAY.

C. *Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff.*

Bildung. 1. Beim Aussetzen des mit Chlorgas gesättigten Einfach-Chlor-Kohlenstoffs an das Sonnenlicht. — 2. Beim Einwirken von Chlorgas auf das Oel des ölerzeugenden Gases im Sonnenlicht, oder, langsamer, im Tageslicht. Starkes Lampenlicht reicht hierzu nicht hin. Hat sich aus 1 Maafs ölerzeugendem Gas und 1 Maafs Chlorgas Oel erzeugt, so sind zu dessen Umwandlung in Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff noch 4 M. Chlorgas nöthig; es verbinden sich nämlich 2 M. Chlorgas mit 2 M. Wasserstoffgas zu 4 M. salzsaurem Gas und 3 M. Chlorgas mit den 2 M. Kohlenstoffdampf, die in 1 M. ölbildendem Gas anzunehmen sind, zu Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

Darstellung. Man setzt das Oel des ölbildenden Gases in einem mit Chlorgas gefüllten Glasgefäfse dem Sonnenlichte aus, nimmt das nach einiger Zeit gebildete salzsaure Gas durch kleine Mengen Wasser hinweg, und erneuert das Chlorgas so oft, als es noch verändert wird. Man reinigt den gebildeten Chlorkohlenstoff durch Waschen mit Wasser von anhängender wässriger Salzsäure, prefst ihn zwischen Fliefs-

papier aus, sublimirt ihn, löst das Sublimat in Weingeist, und schlägt es daraus durch Kali-haltendes Wasser nieder, wodurch die noch anhängende Salzsäure entzogen wird. Hierauf wird wieder mit Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und getrocknet.

Eigenschaften. Gerade rhombische Säule mit Winkeln der Seitenkanten von 122 u. 58°; die scharfen Seitenkanten und spitzen Ecken abgestumpft. Kein Blätterdurchgang. Brooke. Oefters dendritisch. Von ungefähr 2,0 spec. Gewicht; von der Härte des Zuckers, leicht zu pulvern und dann dem gestofsenen Zucker gleichend. Durchsichtig, farblos. Lichtbrechende Kraft = 1,5767. Leitet nicht die Elektricität. Schmilzt bei 160°, und siedet bei 182°, sich krystallinisch sublimirend; verdampft jedoch an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Riecht stark gewürzhaft, campherartig; zeigt einen kaum merklichen Geschmack.

	M.G.	Nach	Faraday
Kohlenstoff	1	6	10,15
Chlor	$1\frac{1}{2}$	53,1	89,85
Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff	1	59,1	100,00

Zersetzungen. 1. Der Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff zerfällt bei wiederholter Destillation oder bei einmaligem Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre in Einfach-Chlor-Kohlenstoff und in freies Chlorgas. — 2. In der Weingeistflamme verbrennt er mit rother Flamme und Bildung von Salzsäuredämpfen; beim Entfernen von der Flamme verlischt er; in Sauerstoffgas läfst er sich für sich entzünden, und brennt zuweilen mit Glanz; sein mit Sauerstoffgas gemengter Dampf wird selbst bei 200° durch den elektrischen Funken nicht entzündet, dagegen zerfällt er damit, durch eine glühende Röhre geleitet, in Chlor-, kohlensaures, Kohlenoxyd- und Phosgen-Gas. — 3. Sein mit Wasserstoffgas gemengter Dampf wird selbst bei 200° nicht durch den elektrischen Funken entzündet, aber beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre erzeugt er, unter Absatz von Kohle, salzsaures Gas. — 4. Er schmilzt bei mäfsiger Wärme mit Iod zusam-

men, tritt bei höherer ½ M.G. Chlor an dasselbe ab, und bildet Chloriod und Einfach-Chlor-Kohlenstoff. Dem Iod ähnlich wirken Schwefel und Phosphor. Kohle scheint ohne Wirkung. — 5. Fast alle Metalle, in seinem Dampfe erhitzt, das Kalium unter glänzender Verbrennung, werden zu Chlormetallen unter Abscheidung der Kohle. — 6. Der über glühenden Baryt, Strontian oder Kalk (Bittererde bleibt unverändert) geleitete Dampf bildet, unter Feuerentwicklung und Absatz von Kohle, Chlormetall und kohlensaures Alkali; mit Zink- und Blei-Oxyd erzeugt der Dampf unter diesen Umständen Chlormetall, und kohlensaures und Kohlenoxyd-Gas (bei Zink zuweilen auch etwas Phosgengas); mit Zinn-, Kupfer- und Quecksilber-Oxyd und mit Bleihyperoxyd bloſs Chlormetall und kohlensaures Gas. — Unzersetzbar durch kalte und erhitzte Schwefelsäure, Salpetersäure und wässriges Kali; seine Auflösungen in Salpetersäure, Weingeist u. s. w. fällen nicht das salpetersaure Silber.

Verbindungen. a. Höchst wenig in Wasser löslich; in wässrigen Alkalien nicht reichlicher, als in Wasser.

b. In Salpetersäure löslich. — c. In Weingeist, Aether und flüchtigen und fetten Oelen löslich. Faraday.

D. Phosgen.

Acide chloroxi-carbonique, Phosgengas, Gas chloroxi-carbonique.

Bildung und Darstellung. Chlorgas, mit einem gleichen Maaſse Kohlenoxydgas in einem luftleer gepumpten Gefäſse in vollkommen trockenem Zustande gemengt, zeigt im Dunkeln keine Einwirkung auf dasselbe, vereinigt sich aber mit ihm im Tageslicht in einigen Stunden, im Sonnenlicht in wenigen Minuten, zu einer Gasart von der Hälfte des vorigen Umfangs. J. Davy.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft *S.* 137 u. 139. Raucht nicht an der Luft; riecht noch unangenehmer und erstickender, als Chlorgas; macht Thränen der Augen; röthet feuchtes Lackmuspapier. J. Davy.

Nach J. Davy.

	M.G.				Maafs	sp.Gew.
Kohlenoxyd	1	14	28,34	Kohlenoxydgas	1	0,9706
Chlor	1	35,4	71,66	Chlorgas	1	2,4543
Phosgen	1	49,4	100,00	Phosgengas	1	3,4249

Zersetzungen. 1. Weder mit Sauerstoffgas, noch mit Wasserstoffgas gemengt, läfst es sich durch den elektrischen Funken detoniren; hingegen mit $^1/_2$ Maafs Sauerstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas zugleich gemengt, verpufft es lebhaft durch den elektrischen Funken zu Salzsäure und Kohlensäure. Wasser bringt rasch (nach Serullas, *Ann. Chim. Phys.* 22, 187, nur langsam) dieselbe Zersetzung hervor. — 2. Kalium verwandelt sich in diesem Gase, indem ein Theil des Kaliums *das* Chlor aufnimmt, der andere Theil den Sauerstoff des Kohlenoxyds, ohne Feuererscheinung in Chlorkalium, und Kali unter Abscheidung von Kohle und gänzlicher Vernichtung des Gases. — 3. Erhitztes Arsenik, Antimon, Zink und Zinn werden in diesem Gase ohne Feuerentwicklung zu *Chlormetallen*, unter Abscheidung eines, dem zersetzten Phosgengas gleichen, Umfangs Kohlenoxydgas. — 4. Zinkoxyd bildet, in Phosgengas erhitzt, indem es dem Kohlenoxyd das Chlor entzieht und dafür seinen Sauerstoff an dasselbe abtritt, Chlorzink und kohlensaures Gas von unverändertem Umfange. — Antimonoxydul bildet Chlorantimon und antimonige oder Antimon-Säure, und Kohlenoxydgas bleibt. — Phosphor und Schwefel, in dem Phosgengase sublimirt, wirken nicht auf dasselbe ein. J. Davy.

Verbindungen. a. Mit Chlorschwefel. — b. Mit Ammoniak. — c. Mit Chlorarsenik. — d. Mit Weingeist.

E. Oel des ölerzeugenden Gases.

Bildung. Chlorgas, bei gewöhnlicher Temperatur mit Oelgas gemengt, verdichtet sich sowohl im Hellen, als im Dunkeln allmälig damit zu diesem Oele, die beiden Gase seyen vollkommen trocken, oder wasserhaltig. Die Verbindung beider Gase erfolgt nach verschiedenen Verhältnissen.

a. Oel mit geringerem Gehalt an Chlor. — Darstellung. Man leitet ungefähr gleiche Maafse Oelgas und Chlorgas in gröfseren Mengen in einen Ballon, in welchem die allmälige Verdichtung zu Oel erfolgt. Demselben entzieht man durch Waschen mit wenig Wasser das überschüssige Chlor; es erscheint jetzt trübe und perlgrau wegen Gehalts an Wasser, welches man durch Destillation über Chlorcalcium entzieht.

Eigenschaften. Farbloses klares Oel, bei 7° von 1,2201 spec. Gewicht; kocht nach Colin u. Robiquet bei 66,7°, nach Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 21, 154) bei 85,85°; die Spannung seines Dampfes beträgt bei 9,3° 0,06265 Meter, Colin u. Robiquet, bei 12,17° 0,0558 M. Desprets; spec. Gewicht des Dampfes *S.* 137. Röthet nicht Lackmus, riecht angenehm, der Salznaphtha ähnlich, schmeckt süfs, gewürzhaft.

		M.G.			Maafs	sp.Gew.
Kohlenstoff	2	12	24,3	Oelgas	1	0,9706
Wasserstoff	2	2	4,1			
Chlor	1	35,4	71,6	Chlorgas	1	2,4543
Oel	1	49,4	100,0	Oeldampf	1	3,4249

Zersetzungen. 1. Durch eine weifsglühende, mit Porcellanstücken gefüllte Röhre geleitet, zerfällt es in sich an die Röhre absetzende Kohle und in ein Gemenge von salzsaurem und brennbarem Gas. 100 Maafse dieses Gemenges halten 61,39 salzsaures und 38,61 brennbares Gas. Letzteres scheint ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas zu seyn. — 2. Das Oel läfst sich durch einen flammenden Körper entzünden; es verbrennt mit grüner Flamme unter Absatz von Rufs und Entwicklung erstickender salzsaurer Dämpfe. — 3. Durch rothglühendes Kupferoxyd in Dampfgestalt geleitet, liefert es metallisches Kupfer, Chlorkupfer und kohlensaures Gas, noch mit etwas unzersetztem Kohlenwasserstoffgas gemengt. — 4. Ammoniakgas, mit dem Dampfe dieses Oels gemengt, verdichtet sich unter Abscheidung brennbaren Gases (und Stickgases?) zu salzsaurem Ammoniak; auf das kalte liquide Oel wirkt das Ammoniakgas nicht ein. Colin u. Robiquet.

Verbindungen. Das Oel ist ein wenig in Wasser und in wässrigen Alkalien, besonders in Ammoniak, Kali, Natron löslich. In den alkalischen Lösungen erzeugt sich nach einigen Tagen Salzsäure ohne Gasentwicklung, und ohne Absatz von Kohle, jedoch zuweilen unter Bildung von etwas Kohlensäure. Colin u. Robiquet.

b. Oel mit gröſstem Chlorgehalt. — Wird erhalten, wenn man ungefähr 2 Maaſse Chlorgas mit 1 Maaſs Oelgas zusammentreten läſst; auch beim Zusammenbringen der Verbindung a. mit Chlorgas, wo noch beträchtliche Absorption von Chlor erfolgt.

Grünlichgelbes Oel, verbreitet widrige, erstickende, saure Dämpfe, schmeckt ätzend und metallisch. — Tritt an Wasser das überschüssige Chlor nebst Salzsäure ab. Colin u. Robiquet.

Chlor und Boron.

A. Chlorboron, Chlorboron-Gas.

Bildung u. Darstellung. Sehr reines, sehr scharf getrocknetes Boron wirkt nur in der Hitze auf Chlorgas, und verbrennt darin zu einem neuen Gase, welches durch Auffangen über Quecksilber vom unverbundenen Chlorgas befreit wird.

Eigenschaften. Farbloses Gas; riecht, durch die sich bildende Salzsäure, stechend sauer; erregt an der Luft so starke weiſse Nebel, wie Fluorborongas.

	M.G.			Nach Berzelius's Berechnung
Boron	1	20	8,606	9,257
Chlor	6	212,4	91,394	90,743
Chlor-Boron	1	232,4	100,000	100,000

Das Gas wird schnell, aber nicht augenblicklich, vom Wasser verschluckt, und zersetzt sich damit in Salz- und in Borax-Säure; bei wenig Wasser setzt sich letztere auf der Oberfläche in fester Gestalt ab. — Es verbindet sich mit Ammoniak, und ist vom Weingeist verschluckbar. Berzelius.

B. Salzsaures Boron.

Wässrige Salzsäure, über Boron gekocht, löst sehr wenig davon auf, und färbt sich blafsgrünlich.

Chlor und Phosphor.

A. Anderthalb - Chlorphosphor.

Chlorphosphor im Minimum, Protochlorure de phosphore.

Bildung. 1. Der Phosphor entzündet sich im Chlorgas bei der gewöhnlichen Temperatur mit blassem grünlichen Lichte und unter Funkenwerfen, und bildet mit ihm, je nach dem Verhältnisse, Chlorphosphor im Maximum oder im Minimum. — 2. Der Phosphor entzieht das Chlor dem Quecksilber. — 3. Auch bei heftigem Glühen des Phosphorglases mit Kochsalz scheint sich etwas Chlorphosphor im Minimum zu bilden. Gay-Lussac u. Thénard.

Darstellung. 1. Phosphordampf wird durch in einer Röhre erhitztes Calomel oder Quecksilbersublimat geleitet. — Das verschlossene Ende der Röhre hält den Phosphor, der mittlere Theil das Calomel, das offene Ende ist mit einer abgekühlten Vorlage verbunden. Durch Destillation läfst sich diese Flüssigkeit nach Berzelius und Dulong (jedoch nach Davy nicht vollständig) vom überschüssigen Phosphor befreien. — 2. Man leitet Chlorgas langsam zuerst in eine leere erkältete Flasche, dann durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, dann in eine Phosphor enthaltende und gelind erwärmte tubulirte Retorte, aus welcher der Anderthalb - Chlorphosphor im Verhältnisse, als er sich bildet, in die Vorlage überdestillirt.

Eigenschaften. Wasserheller, sehr dünnflüssiger Körper, von 1,45 spec. Gewicht. Sehr flüchtig, läfst sich leicht destilliren; leitet nicht die Elektricität. Bildet an der Luft weifse Nebel; riecht heftig, der Salzsäure ähnlich; röthet nicht trocknes Lackmuspapier.

				Davy		Berzel.
	M.G.			früher	später	
Phosphor	1	16	23,15	23	26,3	23
Chlor	1,5	53,1	76,85	77	73,7	77
Chlorphosphor im Min.	1	69,1	100,00	100	100,0	100

Zersetzungen. 1. Sein Dampf verbrennt in der Kerzenflamme. Davy. — 2. Mit Wasser bildet er schnell unter Erhitzung Salzsäure und phosphorige Säure. Davy. — 3. Glühende Eisenfeile erzeugt damit Chloreisen und Phosphoreisen. Gay-Lussac u. Thénard. Kalium verbrennt in seinen Dämpfen mit lebhaftem Glanze. Davy. — 4. Ammoniak nimmt daraus Drittehalb-Chlorphosphor auf und scheidet den übrigen Phosphor ab.

Der Anderthalb-Chlorphosphor löst in der Wärme noch ein wenig Phosphor auf, und erhält dadurch die Eigenschaft, an der Luft ein Phosphorhäutchen abzusetzen, auf Papier geschüttet, sich von selbst an ihr zu entzünden, Davy, und sich mit Wasser in Salzsäure, phosphorige Säure *und in* farblosen durchsichtigen Phosphor zu zersetzen, der hartnäckig Chlor zurückhält. Berzelius.

B. Drittehalb-Chlorphosphor.

Chlorphosphor im Maximum, Deutochlorure de phosphore.

Bildung u. Darstellung. 1. Durch Verbrennen des Phosphors in einer gröſseren Menge trockenen Chlorgases, am besten in einer Flasche des Woulfe'schen Apparats oder in einer nicht erwärmten tubulirten Retorte. — 2. Indem man Chlorphosphor im Minimum mit Chlorgas zusammenbringt.

Eigenschaften. Schneeweiſses Pulver, welches weit unter 100° verdampft, sich bei verstärktem äuſsern Druck schmelzen läſst, und dann beim Erkalten in durchsichtigen Säulen krystallisirt. Leitet nicht die Elektricität. Raucht an der Luft; röthet (nach Berzelius's Vermuthung, weil sich durch den Wasserstoff und Sauerstoff des Papiers Salz- und Phosphor-Säure erzeugt) trockenes Lackmuspapier. Davy.

	M.G.			Davy	Dulong	Berzel.
Phosphor	1	16	15,3	13	15,4	15,31
Chlor	2,5	88,5	84,7	87	84,6	84,69
Chlorphosphor im Max.	1	104,5	100,0	100	100,0	100,00

Zersetzungen. 1. An der Kerzenflamme erzeugt er Flamme; leitet man seinen Dampf mit Sauerstoffgas durch eine

rothglühende Porcellanröhre, so erhält man Phosphorsäure und Chlorgas. — 2. Mit Wasser bildet er unter heftiger Erhitzung Phosphorsäure und Salzsäure. — 3. Kalium, in seinen Dämpfen erhitzt, verbrennt mit heftigem Feuer. — 4. Mit Metalloxyden erzeugt er Chlormetall und phosphorsaures Metalloxyd. Davy.

Verbindung. Nur mit Ammoniak.

Chlor und Schwefel.

A. *Chlorschwefel.*

Schwefelsalzsäure, salzsaures Schwefeloxyd, Chlorure de Soufre.

Bildung. Gepulverter Schwefel absorbirt das Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung, noch schneller, wenn man ihn in Chlorgas sublimirt. — Die Behauptung, daſs brennender Schwefel im Chlorgas zu brennen fortfährt, möchte grundlos seyn.

a. Halb-Chlorschwefel, Chlorschwefel im Minimum.

Darstellung. 1. Trockenes Chlorgas wird durch trockene Schwefelblumen in einem Woulfe'schen Apparat geleitet. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Schwefel gesättigt. — 2. Man destillirt ein Gemenge von 1 Schwefel mit 9 Chlorzinn oder mit 8,5 Quecksilbersublimat bei gelinder Wärme.

Eigenschaften. Gelblichbraune Flüssigkeit, von 1,700 spec. Gewicht. A. Berthollet und Bucholz. — Raucht stark an der Luft; riecht unangenehm erstickend, nach Seekräutern. Schmeckt sauer, heiſs und bitter. Röthet nicht trockenes Lackmuspapier.

	M.G.			Bucholz	Thomson
Schwefel	2	32	47,48	47,4	45,85
Chlor	1	35,4	52,52	52,6	48,09
Halb-Chlorschwefel	1	67,4	100,00	100,0	93,94

Zersetzungen. 1. Bei der Destillation und an trockener Luft zerfällt er in verdampfenden Einfach-Chlorschwefel und in zurückbleibenden, oft schön krystallisirenden Schwefel. Bucholz. — 2. Phosphor erhitzt sich mit Chlorschwe-

fel um 40°, und bei der Destillation des Gemisches geht Chlorphosphor über, während Schwefel zurückbleibt. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 7, 213). — 3. Durch längeres Schütteln mit Wasser, in dem er in Gestalt von Oeltropfen niedersinkt, sehr langsam (indem 1 M.G. Wasserstoff des Wassers an 1 Chlor und 1 Sauerstoff des Wassers an 1 Schwefel tritt) in 1 M.G. Salzsäure, 1 M.G. niederfallenden Schwefel und 1 M.G. unterschweflige Säure, welche sich allmälig in schweflige Säure und niederfallenden Schwefel zersetzt. THOMSON. Nach BUCHOLZ bildet sich bei dieser Zersetzung durch Wasser: Salzsäure, Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. — Wird nicht zersetzt durch Hydrothionsäure. A. BERTHOLLET.

Verbindungen. a. Er löst in der Wärme noch mehr Schwefel auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt.

b. Leicht mit Schwefelkohlenstoff mischbar. A. BERTHOLLET.

c. Er absorbirt Phosgengas. JOHN DAVY.

d. Er bildet mit ölbildendem Gase eine zähe Flüssigkeit von unangenehmen Geruch; minder verdampfbar, als Wasser, und schwierig verbrennbar. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 21, 438).

b. Einfach-Chlorschwefel, Chlorschwefel im Maximum.

Darstellung. Man leitet durch den Halb-Chlorschwefel so lange Chlorgas, als dieses noch verschluckt wird.

Eigenschaften. Dunkelpomeranzengelbe Flüssigkeit, nach THOMSON von 1,628, nach DUMAS von 1,68 spec. Gewicht. Sehr flüchtig, kocht bei 93°, DAVY; läſst sich leicht überdestilliren. Dampft und riecht, wie der Chlorschwefel im Minimum, riecht jedoch deutlicher nach Chlor; schmeckt sauer, heiſs und bitter; röthet nicht trocknes Lackmuspapier.

	M.G.			Davy	Dumas Vers. 1	Dumas 2
Schwefel	1	16	31,13	30	30,00	30,72
Chlor	1	35,4	68,87	67	71,67	69,22
Einfach-Chlorschwefel	1	51,4	100,00	97	101,67	100,00

Zersetzungen. 1. Läfst man in $^1/_2$ Gramm Chlorschwefel ein Stück Kalium fallen, so erfolgt oft nach 40 Secunden ein rothes Licht mit Verpuffung, die das Glas zersprengt. Die Dämpfe des Chlorschwefels durch glühende Eisen- oder Kupfer-Feile geleitet, erzeugen unter Feuerentwicklung Chlor- und Schwefel-Metall. DUMAS. — 2. Mit Wasser zersetzt sich der Einfach-Chlorschwefel in 1 M.G. Salz- und 1 M.G. unterschweflige Säure, welche dann weiter in schweflige Säure und in Schwefel zerfällt. — 3. Salpetersäure verwandelt den Chlorschwefel unter heftigem Aufbrausen in Salz- und Schwefel-Säure. THOMSON. — 4. Mit (wässrigem?) Ammoniak bildet er Schwefel, Stickgas und salzsaures Ammoniak. DUMAS. — 5. Mit Weingeist braust er heftig auf.

Verbindungen. a. Den Phosphor löst er mit Bernsteinfarbe auf. THOMSON.

b. Er absorbirt Phosgengas. J. DAVY. — Chlorgas wirkt im trocknen Zustande nicht auf schwefligsaures Gas. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Brennender Schwefelkohlenstoff verlischt im Chlorgas; er absorbirt in der Kälte nur eine kleine Menge von diesem Gase, die durch Erwärmung wieder ausgetrieben werden kann. BERZELIUS.

C. Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff.

Bildung u. Darstellung. 1. 1 Th. Schwefelalkohol wird längere Zeit mit 16 Th. eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Salzsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse bei 21° zusammengestellt. Man bemerkt den Geruch nach Chlorschwefel, der Schwefelalkohol färbt sich pomeranzengelb, wird dann consistenter und blasser, und nach 3 Monaten hat sich das Ganze unter Entwicklung von Salpetergas in eine feste Masse verwandelt, die mit kaltem Wasser von der anhängenden Säure befreit wird. — 2. Noch schneller bildet sich nach BERZELIUS diese Substanz, wenn man den Schwefelkohlenstoff der Wirkung des feuchten Chlorgases aussetzt.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, krystallinische (wie es scheint, würflige), dem Campher ähnliche Masse, bei geringer Wärme schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend; bei etwas höherer sich ohne Rückstand sublimirend. Riecht scharf, unangenehm, dem Chlorschwefel ähnlich; schmeckt scharf, brennend und hinterher sauer. Röthet nicht das trockene, bloſs das feuchte Lackmuspapier.

	M.G.			Berzelius u. Marcet	
Kohlenstoff	1	6	5,5	Kohlensäure	21,63
Schwefel	1	16	14,7	Schweflige Säure	29,63
Chlor	2	70,8	65,1	Hypothetisch trockne	
Sauerstoff	2	16	14,7	Salzsäure	48,74
Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff	1	108,8	100,0		100,00

Wird neuerdings von Berzelius angesehen als eine Verbindung von 2 M.Gewichten Chlor mit 1 M.G. unterschwefliger Säure und 1 M.G. Kohlenoxyd.

Zersetzungen. 1. Durch Wasser, besonders durch siedendes, allmälig in Kohlen-, schweflige und Salz-Säure. Schneller auf dieselbe Weise durch wässriges Kali. Die 2 M.Gewichte Chlor nehmen aus dem Wasser 2 M.Gewichte Wasserstoff auf, und 2 M.Gewichte Sauerstoff des Wassers bilden nebst den 2 M.Gewichten Sauerstoff, die sich schon in der Verbindung befinden, und dem 1 M.G. Schwefel und 1 Kohlenstoff schweflige Säure und Kohlensäure. — 2. Durch glühende Eisenfeile in Chloreisen, Schwefeleisenoxydul, und in kohlensaures und Kohlenoxydgas.

Verbindungen. a. Er ist in Schwefelkohlenstoff löslich. b. Mit Ammoniak. — c. Mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Berzelius u. Marcet (*Schw.* 9, 298; auch *Gilb.* 48, 161).

Chlor und Selen.

Chlorselen.

Leitet man Chlorgas über Selen, so zerflieſst letzteres anfangs unter Erhitzung zu einer braunen Flüssigkeit, die dann durch mehr Chlor in eine weiſse feste Masse verwandelt wird.

a. Halb-Chlorselen, Chlorselen im Minimum.

Durchsichtiges bräunlichgelbes Oel, schwerer als Wasser; verdampfbar.

	M.G.	Nach Berzelius	
Selen	2	80	69,3
Chlor	1	35,4	30,7
Chlorselen im Min.	1	115,4	100,0

Zersetzt sich durch Wasser langsam in Salzsäure, Selensäure und Selen, welches noch lange ein wenig Chlor, und damit eine ölige Consistenz behält.

b. Doppelt-Chlorselen, Chlorselen im Maximum.

Weiſse feste Masse, welche sich leichter, als a., in gelben Dämpfen verflüchtigt, vor dem Verdampfen nicht schmilzt, und sich an kältere Körper in kleinen weiſsen Krystallen anlegt, die sich bei weiterem Sublimiren in eine dichte Masse vereinigen.

	M.G.	Nach Berzelius	
Selen	1	40	36,1
Chlor	2	70,8	63,9
Chlorselen im Max.	1	110,8	100,0

Bildet mit Wasser unter Wärmeentwicklung und schwachem Aufbrausen eine wasserhelle Lösung von Salzsäure und Selensäure. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 9, 225).

Chlor und Iod.

A. Chloriod.

Trockenes Iod absorbirt rasch das Chlorgas unter einer bis zu 100° steigenden Temperaturerhöhung, und bildet damit bei vorwaltendem Iod eine rothbraune flüssige, bei vorwaltendem Chlor eine gelbe solide Verbindung. — Die gelbe Verbindung (*Fünffach-Chloriod, Chloriod im Maximum*) ist als Ganzes verdampfbar, an der Luft Nebel bewirkend, und höchst stechend nach Chlor und Iod riechend; aus der braunen Verbindung (*Chloriod im Minimum*) verdampft an der

26

Luft ebenfalls Chloriod im Maximum, und es bleibt das überschüssige Iod zurück. Die gelbe Verbindung soll sich in der Hitze, wobei sie schmilzt, nach SERULLAS in die braune verwandeln, durch Entwicklung von Chlorgas, welches sie in der Kälte wieder aufnimmt.

Beide Verbindungen ziehen aus der Luft das Wasser begierig an und zerfliefsen damit. Das Fünffach-Chlor-Iod bildet mit Wasser eine farblose Auflösung, welche blofs Chlor- und Iod-Säure enthält; das Chloriod im Minimum liefert mit Wasser, unter Absatz von Iod, eine braune Flüssigkeit, welche entweder Salzsäure und Iodsäure mit überschüssigem Iod, oder Salzsäure und iodige Säure enthält, wie letzteres BERZELIUS vermuthet. vgl. *S.* 251 Anm.

B. Salzsaures Iod.

Die wässerige Salzsäure löst schon in der Kälte etwas Iod mit braungelber Farbe auf. Die Verbindung bläut Stärkmehl.

C. Chloriod mit ölbildendem Gas.

Chloriod verwandelt sich durch Aufnahme einer kleinen Menge von ölbildendem Gase in eine farblose, angenehm schmeckende und riechende Flüssigkeit, welche bei 0° in krystallinischen Blättchen gesteht. — Bei einem gröfseren Verhältnifs des ölbildenden Gases ist die Verbindung fest, und meist krystallinisch. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 21, 438).

D. Flüssiger Iod-Kohlen-Wasserstoff mit Oel des ölbildenden Gases.

Die durch Sättigung der letzteren Substanz mit der ersteren erhaltene Flüssigkeit färbt sich an der Luft in einigen Tagen röthlich; sie zerfällt bei gelindem Erwärmen in sich verflüchtigendes Oel des ölerzeugenden Gases und zurückbleibenden flüssigen Iodkohlenwasserstoff; auf ein glühendes Porcellanstück gegossen, giebt sie keine violette Dämpfe; zu Vitriolöl gegossen, schwimmt sie zuerst oben auf, aber

beim Schütteln wird das Oel des ölerzeugenden Gases zersetzt, und der Iodkohlenwasserstoff setzt sich in pomeranzengelben Flocken nieder, welche durch Kali von dem sie färbenden Iod befreit werden können; in Berührung mit Chlorgas färbt sich die Flüssigkeit bloſs ein wenig gelb, ohne fest zu werden. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 25, 316).

Fernere Verbindungen des Chlors.

A. Mit Stickstoff. — B. Mit Cyan.

C. Mit den Metallen bildet es die *Chlormetalle (hypothetisch trocken salzsaure Salze), Chlorures metalliques (Muriates secs).* Sie bilden sich: 1. indem man ein Metall mit trockenem Chlorgas in Berührung bringt. Die Vereinigung geschieht oft schon, besonders wenn das Metall pulverisirt, oder in dünnen Blättchen dem Gase dargeboten wird, bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuerentwicklung, wie bei Kalium, Arsenik, Antimon, Zinn, Kupfer; bei andern Metallen ist zu Bewirkung der Verbrennung eine Temperaturerhöhung erforderlich, wie bei Natrium, Zink, Tellur, Eisen, Scheel, Mangan, Quecksilber. Bei noch andern Metallen, wie bei Kobalt, Nickel, Blei, Silber und Gold, geht die Vereinigung bei keiner Temperatur unter Feuerentwicklung vor sich. — 2. Wenn man Chlorgas mit solchen Metalloxyden zusammenbringt, deren Metalle eine gröſsere Affinität gegen Chlor, als gegen Sauerstoff haben, wo sich, wenn das Metalloxyd 1 M.G. Sauerstoff hält, halb soviel Maaſse Sauerstoffgas entwickeln, als Maaſse Chlorgas absorbirt werden. Dieses erfolgt bei Silberoxyd schon bei der gewöhnlichen Temperatur, bei den fixen Alkalien erst in der Rothglühhitze. — 3. Wenn man verschiedene Metalle bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Glühhitze mit salzsaurem Gase zusammenbringt, oder in Berührung mit salzsaurem Gase elektrisirt, wo sich das Wasserstoffgas entwickelt; *S.* 382. — 4. Wenn man mehrere Metalloxyde mit Salzsäure zusammenbringt, wo einige bei gewöhnlicher, andere in höherer Temperatur in Wasser und Chlormetalle zerfallen; *S.* 383.

Die Chlormetalle sind theils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und dabei sehr flüchtig, *Metallöle* (Zinn, Arsenik, Antimon); — theils sind sie bei der gewöhnlichen Temperatur fest, aber doch leicht schmelzbar und gröfstentheils in der Glühhitze flüchtig; die weicheren von diesen heifsen *Metallbuttern* (Antimon, Wismuth, Zink), die festeren *Hornmetalle* (Silber, Blei). Ueberhaupt sind die Chlormetalle, wenn sie sich nicht in der Hitze zersetzen, fast allgemein flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle.

Einige Chlormetalle werden in der Glühhitze auch bei abgehaltenem Luftzutritt in Chlorgas und zurückbleibendes Metall zersetzt (Gold, Platin); — andere, zu denen der Sauerstoff gröfsere Affinität hat, als das Chlor, nur bei Luftzutritt in Chlorgas und Metalloxyd (Mangan); — andere zersetzen sich gar nicht, wie die Chlorverbindungen der Alkalimetalle, des Quecksilbers, Silbers u. s. w. — Chlormetalle, welche nicht für sich in der Hitze zersetzbar sind, werden auch nicht zersetzt durch Weifsglühen mit Kohle, da diese unter diesen Umständen keine Verbindung mit Chlor einzugehen vermag, und daher blofs anfangs durch ihren Wasserstoffgehalt ein wenig salzsaures Gas erzeugt. So wie jedoch zu diesem glühenden Gemenge Wasserdampf tritt, dessen Sauerstoff zur Kohle und dessen Wasserstoff zum Chlor beträchtliche Affinität hat, so erfolgt, namentlich bei Chlor-Silber und -Quecksilber, Zersetzung in Kohlensäure oder Kohlenoxyd, und in Salzsäure und Metall. Gay-Lussac u. Thénard. — Lampadius's entgegengesetzte und mit keiner Theorie vereinbare Erfahrungen (*Gilb.* 73, 143) lassen sich aus der Porosität der von ihm angewandten irdenen Retorten erklären, und sind auch durch Döbereiner (*Gilb.* 73, 227) widerlegt. — Eben so wenig lassen sich solche nicht für sich in der Hitze zersetzbare Chlorverbindungen, wie die der Alkalimetalle, des Quecksilbers und Silbers, wenn alle Feuchtigkeit abgehalten ist, zersetzen durch Weifsglühen mit verglaster Boraxsäure, mit verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure, mit Kiesel-, Süfs- und Alaun-Erde, welche Materien zwar Affinität gegen Metall-

oxyde, aber weder gegen Metalle, noch gegen Chlor haben. So wie jedoch zu dem glühenden Gemenge Wasserdampf tritt, so vereinigt sich sein Sauerstoff mit dem Metalle zu Metalloxyd, das von den genannten Säuren und Erden aufgenommen wird, und der Wasserstoff des Wassers entweicht in Verbindung mit dem Chlor des Chlormetalls als salzsaures Gas. Gay-Lussac u. Thénard und Davy.

Leitet man dagegen über glühendes Kochsalz die Dämpfe der trockenen Schwefelsäure, welche ihren Sauerstoff loser gebunden hält, als die Borax- und Phosphor-Säure, so bildet sich schwefelsaures Natriumoxyd, und es entwickelt sich ein Gemenge von Chlorgas mit einem gleichen Maafse schwefligsaurem Gas. 1 M.G. Schwefelsäure tritt ihr drittes M.G. Sauerstoff an 1 M.G. Natrium des Kochsalzes ab; das so gebildete Natriumoxyd verbindet sich mit der unzersetzt gebliebenen Schwefelsäure; diejenige Schwefelsäure, welche ihr drittes M.G. Sauerstoff verloren hat, geht als schweflige Säure weiter, mit dem Chlorgas gemengt, das aus dem Chlornatrium frei wurde. Dieses Gasgemenge wird vom Wasser als Salzsäure und Schwefelsäure verschluckt, indem 1 M.G. Chlor aus dem Wasser 1 Wasserstoff aufnimmt, und 1 M.G. Sauerstoff auf 1 schweflige Säure überträgt. Daher nahm Sertürner an, in dem Gasgemenge sey schon gebildete Salzsäure vorhanden. Döbereiner's Ansicht, nach welcher dasselbe eine chemische Verbindung von Chlor und schwefliger Säure, eine chlorschweflige Säure seyn soll, ist nicht zulässig. vgl. Sertürner (*Gilb.* 72, 109); Döbereiner (*Gilb.* 72, 331); C. G. Gmelin (*Schw.* 37, 442); L. Gmelin (*Gilb.* 73, 109). — Auch Salpetersäure entwickelt aus mehreren Chlormetallen das Chlor, indem sie ihre Metalle oxydirt, und sich mit dem gebildeten Metalloxyde vereinigt.

Die Chlormetalle, mit Ausnahme des Chlorsilbers und des Chlor-Kupfers, -Quecksilbers, -Goldes und -Platins im Minimum lösen sich im Wasser als salzsaure Metalloxyde auf; die in Wasser unauflöslichen Chlormetalle lösen sich meistens in überschüssiger wässriger Salzsäure zu saurem salzsauren Metalloxyd auf. — Auch von den Chlormetallen nehmen Gay-Lussac und Berzelius nach der *S.* 243 angegebenen Ansicht an, dafs sie sich als solche in Wasser lösen, ohne einen Theil desselben zu zersetzen. vgl. jedoch das *S.* 244 und das von Phillips

(*Phill. Ann.* 1, 27) und von Chevreul (*Ann. Chim.* 95, 307) dagegen Gesagte.

D. Mit den Alkalien. Chlor, mit den wässrigen fixen Alkalien in Berührung, verwandelt sich unter gewissen Umständen (s. Chlorkali und Chlorkalk) nicht gänzlich in Salz- und Chlor-Säure; ein Theil desselben wird als Chlor von den Alkalien gebunden, besonders vom Kalke, der mit ihm, selbst bei Gegenwart von sehr wenig Wasser, am wenigsten salzsaures und chlorsaures Salz erzeugt. Diese *Chloralkalien (oxygenirtsalzsaure Alkalien), Chlorures alcalins (Muriates oxigénés)*, die man freilich nur in unreiner Gestalt kennt, werden durch höhere Temperatur in salzsaures Salz und in Sauerstoffgas zersetzt; sie entwickeln mit Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essig-Säure Chlorgas; oxydiren viele Metalle bis zur höchsten Stufe; oxydiren den Wasserstoff der Hydrothionsäure und ihrer Salze unter Fällung von Schwefel; zersetzen mit Heftigkeit das Ammoniak, zerstören organische Farben, besonders in der Wärme oder beim Einwirken von Säuren (werden daher zum künstlichen Bleichen angewandt), zerfressen Papier, bisweilen unter Erhitzung, und entfuseln den Branntwein. vgl. Döbereiner (*Schw.* 3, 373 u. 9, 12). Berzelius hält diese Flüssigkeiten für Verbindungen der Alkalien mit Chloroxyd.

Anmerk. Die ältere, besonders von Berzelius in Schutz genommene, jetzt aber auch von ihm verlassene, Art, die verschiedenen Verhältnisse des Chlors zu erklären, die sogenannte *antichloristische Theorie*, besteht in Folgendem:

Lavoisier's Entdeckung, dafs die meisten Säuren Sauerstoff enthalten, führte auf die Vermuthung, auch die noch unzerlegten, also auch die Salzsäure, enthielten denselben als säuerndes Princip. Man sah daher die Salzsäure als die Verbindung eines unbekannten Radicals, des *Muriatum* oder *Murium* mit Sauerstoff an, von welcher sich das Chlor, oder die oxygenirte Salzsäure durch gröfseren Gehalt an Sauerstoff unterscheide. Allein es gelang nicht, dieses Muriatum für sich darzustellen; man fand aufserdem, dafs das trockenste salzsaure Gas, mit glühenden Metallen in Berührung, viel Wasserstoffgas entwickle, während es sich mit denselben verbindet; es zeigte sich ferner, dafs 1 Maafs trocknes Chlorgas mit 1 Maafs trocknem Wasserstoffgase 2 Maafse ganz trocknes salzsaures Gas erzeugt. Aus diesen beiden Thatsachen wurde gefolgert, das salzsaure Gas sey eine innige Verbindung einer noch nicht für sich be-

kannten *trocknen Salzsäure*, die als *hypothetisch trockne Salzsäure* vom trocknen salzsauren Gase unterschieden werden kann, mit gleichen Mischungsgewichten Wasser. Berzelius setzte die Oxydationsstufen folgendermaafsen fest:

1 M.G. Muriatum = 11,4 nimmt auf Sauerstoff			und bildet damit	Antichloristische Namen.	Chloristische Namen.
M.G.					
2	=	16	27,4	Hypothetisch trockne Salzsäure	
3	=	24	35,4	Oxydirte Salzsäure	Chlor
4	=	32	43,4	Euchlorine	Chloroxydul
6	=	48	59,4	?	Chloroxyd
8	=	64	75,4	Hyperoxygenirte Salzsäure	Chlorsäure
10	=	80	91,4	?	Oxydirte Chlorsäure

Das salzsaure Gas ist eine Verbindung von 1 M.G. hypoth. trockener Salzsäure = 27,4 mit 1 M.G. Wasser = 9, zusammen = 36,4. — Die Kohle vermag das im salzsauren Gase enthaltene Wasser selbst in der Weifsglühhitze nicht zu zersetzen, weil die grofse Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Wasser dasselbe vor der Zersetzung schützt. — Auch kann die Kohle der oxydirten Salzsäure nicht ihr drittes M.G. Sauerstoff entziehen, weil dieses gröfsere Affinität zur hypoth. trocknen Salzsäure hat, als zum Kohlenstoff. — Das Phosgengas ist eine Verbindung der hypoth. trocknen Salzsäure mit Kohlensäure, indem hier das Kohlenoxyd der oxydirten Salzsäure das dritte M.G. Sauerstoff entziehen konnte, um damit Kohlensäure zu bilden, weil die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zur Kohlensäure ebenfalls beträchtlich ist. — Unser Anderthalb-Chlorphosphor ist hypothetisch trocken salzsaure phosphorige Säure, der Drittehalb-Chlorphosphor ist hypoth. trocken salzsaure Phosphorsäure; der Phosphor verbrannte nämlich im dritten M.G. des oxydirtsalzsauren Gases zu phosphoriger oder zu Phosphor-Säure, die dann eine innige Verbindung mit der abgeschiedenen hypoth. trocknen Salzsäure eingingen. Auf dieselbe Weise sind die 2 Chlorschwefel als Verbindungen der hypoth. trocknen Salzsäure mit der unterschwefligen Säure und noch einer niederern, nicht für sich bekannten, Oxydationsstufe, die auf 1 M.G. Schwefel $1/2$ M.G. Sauerstoff enthält, zu betrachten; defsgleichen der Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff als eine Verbindung von 2 M.Gewichten hypoth. trockner Salzsäure mit 1 M.G. Kohlensäure und 1 schwefliger Säure zugleich. Das Wasser zersetzt diese Verbindungen, sofern es die hypoth. trockne Salzsäure in salzsaures Gas verwandelt, welches weiter keine Affinität gegen die zuvor mit der hypoth. trocknen Salzsäure verbunden gewesenen Substanzen zeigt. — Der Chlorstickstoff, von dem in der Folge die Rede seyn wird,

ist nach dieser Ansicht eine Verbindung der hypoth. trocknen Salzsäure mit untersalpetriger Säure. — Die Chlormetalle sind nichts anderes, als hypoth. trocken salzsaure Metalloxyde; denn die in das oxydirt salzsaure Gas gebrachten Metalle verbrennen in seinem dritten M.G. Sauerstoff zu Metalloxyd, das sich dann mit der übrigbleibenden hypoth. trocknen Salzsäure zu hypoth. trocken salzsaurem Metalloxyd vereinigt. Dieselben Verbindungen erzeugen sich, wenn oxydirtsalzsaures Gas mit vielen Metalloxyden zusammenkömmt, wobei es sein drittes M.G. Sauerstoffgas in Gasform entwickelt und sich nun als hypoth. trockene Salzsäure mit dem Metalloxyd vereinigt. Auch kann sich ein hypoth. trocken salzsaures Metalloxyd aus Metall und salzsaurem Gase unter Entwicklung von Wasserstoffgas erzeugen, weil hier das Wasser des salzsauren Gases das Metall oxydirt. Bringt man endlich salzsaures Gas mit Bleioxyd zusammen, so wird das Wasser des Gases in Freiheit gesetzt, während die hypoth. trockene Salzsäure an das Bleioxyd tritt; das erhaltene Wasser ist also nach dieser Ansicht Educt, nach der chloristischen Product. — Keine Säure hat eine so grofse Affinität gegen die Metalloxyde, wie die Salzsäure; keine andere vermag sie daher davon abzuscheiden, namentlich nicht Boraxsäure in der Glühhitze; die Zersetzung erfolgt jedoch bei Gegenwart von Wasser, weil die hypoth. trockene Salzsäure auch gegen dieses eine sehr grofse Affinität hat, so dafs die Affinität der fremden Säure zum Metalloxyd nebst der Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Wasser die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Metalloxyd überwiegt. — Die Zersetzung des Kochsalzes durch trockne Schwefelsäure erfolgt, weil die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Sauerstoff eines Theils der Schwefelsäure nebst der Affinität des Natrons zum andern Theile der Schwefelsäure gröfser ist, als die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Natron nebst der Affinität der schwefligen Säure zum dritten M.G. Sauerstoff. Kohle zersetzt nicht die hypoth. trocken salzsauren Metalloxyde, weil die grofse Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Metalloxyd, z. B. zum Silberoxyd, dasselbe vor der zersetzenden Einwirkung der Kohle schützt; tritt aber Wasserdampf hinzu, mit welchem sich die hypoth. trockne Salzsäure zu salzsaurem Gase vereinigen kann, so ist jetzt die Kohle im Stande, dem Metalloxyd seinen Sauerstoff zu entziehen und damit Kohlensäure zu erzeugen.

Die Bildung von salzsaurem und hyperoxydirtsalzsaurem (*chlorsaurem*) Alkali, beim Zusammenbringen von oxydirter Salzsäure und wässrigem Alkali, erfolgt, indem 5 Mischungsgewichte oxydirte Salzsäure ihr drittes M.G. Sauerstoff an ein sechstes M.G. oxydirte Salzsäure abgeben, die dadurch zu hyperoxydirter wird.

Diese Ansicht ist einförmiger als die neuere, sofern sie alle saure und basische Formen der Körper vom Sauerstoff abzuleiten sucht, was jedoch beim Ammoniak nur durch eine gewagte Hypo-

these, bei der Hydrothion-, Hydrotellur- und Blau-Säure und den übrigen nicht zu bezweifelnden Wasserstoffsäuren gar nicht gelingt; zugleich nimmt diese Ansicht 2 Stoffe hypothetisch zu Hülfe, welche man nicht für sich darstellen kann, nämlich das Muriatum und die hypoth. trockene Salzsäure. Uebrigens lassen sich beide Ansichten vollkommen durchführen, und so entgegengesetzt sie sich sind, so widerspricht keiner von beiden eine directe Erfahrung. Die von Berzelius (*Gilb.* 50, 356, auch *Schw.* 14, 66) gegen die neuere Ansicht mit grofsem Scharfsinn angeführten Gründe lassen sich sehr wohl hinwegräumen.

Beim Iod wandte Berzelius dieselbe Ansicht an, wie beim Chlor, indem er das Iod aus einem Säureradical und 3 Mischungsgewichten Sauerstoff zusammengesetzt ansah. Er nahm das M.G. des Iodradicals zu 101 an; dieses verbinde sich mit 2 M.Gewichten Sauerstoff = 16, um damit eine *hypothetisch trockene Hydriodsäure* zu erzeugen, welche sich durch Aufnahme von 1 M.G. Wasser = 9 in hydriodsaures Gas verwandele; 101 Iodradical verbinden sich mit 3 . 8 = 24 Sauerstoff, um unser Iod, und mit 8 . 8 = 64 Sauerstoff, um unsere Iodsäure zu erzeugen. Iodphosphor und Iodschwefel wären nach dieser Theorie zu betrachten als Verbindungen der hypoth. trockenen Hydriodsäure mit irgend einer Oxydationsstufe des Phosphors oder Schwefels, und die Iodmetalle als Verbindungen der hypoth. trockenen Hydriodsäure mit Metalloxyden.

Zehntes Kapitel.

Fluor.

Scheele de fluore minerali ejusque acido. *Opusc.* 2, 1 u. 242; *Crell chem. J.* 2, 192 und *Crell Ann.* 1786, 1, 3.

Wiegleb. *Crell N. Entdeck.* 1, 3.

Bucholz. *Crell N. Entdeck.* 3, 50.

Gay-Lussac u. Thénard über die Flufssäure. *Recherch.* 2, 1; auch *Ann. Chim.* 69, 204; auch *N. Gehl.* 8, 485; auch *Gilb.* 32, 1.

H. Davy über die Zerlegung der Flufssäure. *Schw.* 2, 57; auch *Gilb.* 35, 452.

— über die Flufssäure. *Phil. Transact.* 1813, 263; auch *Ann. Chim.* 88, 271.

J. Davy. *Phil. Transact.* 1812, 352; auch *Ann. Chim.* 86, 178.

Berzelius über die Flufsspathsäure und ihre Verbindungen. *Pogg.* 1, 1 u. 169; 2, 111; 4, 1 u. 117.

Otto Unverdorben. *N. Tr.* 9, 1, 22.

Synonyme. Fluorine, Fluor.

Geschichte. Das Verfahren, mit Flufsspath in Glas zu ätzen, kannte schon 1670 Schwankhard in Nürnberg. Marggraf bemerkte 1764 das Zerfressen einer Glasretorte, in welcher er Flufsspath mit Schwefelsäure erhitzte, nebst Bildung eines weifsen erdigen Sublimats. Scheele erkannte zuerst 1771 den Flufsspath als eine Verbindung des Kalks mit einer eigenthümlichen Säure, die er daraus sowohl aus einer zinnernen Retorte in wasserhaltiger Gestalt, als auch in Gestalt des Fluorsiliciumgases ausschied; letzteres fing jedoch zuerst Priestley über Quecksilber auf. Gay-Lussac u. Thénard bereiteten zuerst 1808 die wasserfreie Flufssäure, und entdeckten das Fluorborongas. John Davy untersuchte 1812 viele Verhältnisse des Fluorborons und Fluorsiliciums. Man hatte bis dahin die Flufssäure für eine Verbindung des Sauerstoffs mit einer unbekannten Basis, dem Fluorium gehalten, welches Gay-Lussac u. Thénard und Davy vergeblich mittelst Kaliums aus dem Fluorsiliciumgase abzuscheiden versuchten. Ampère wandte zuerst 1810 die chloristische Ansicht auf die Verhältnisse der Flufssäure an, nach welcher dieselbe als eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem noch unbekannten Fluor zu betrachten ist. Diese Ansicht wurde von H. Davy durch mehrere Versuche unterstützt und von ihm und vielen andern Chemikern angenommen. Endlich erhielt 1824 die Kenntnifs von den Verbindungen des Fluors durch Berzelius's umfassende Versuche eine bedeutende Erweiterung.

Vorkommen. In geringer Menge; vorzüglich im Flufsspath; aufserdem im flufssauren Cerium, basischflufssauren Cerium, Topas, Kryolith, Glimmer, Lepidolith, Wawellit, Amblygonit, Wagnerit, Karpholith, Apophyllit und in der Hornblende; in den Zähnen und Knochen und im Harn.

Das Fluor ist nie für sich dargestellt worden, es ist bis jetzt nur ein hypothetischer Körper.

Verbindungen des Fluors.

Fluor und Wasserstoff.

Flufs-Säure.

Flufsspathsäure, Spathsäure, acide fluorique.

Darstellung. Gepulverter, kieselerdefreier Flufsspath wird in einer bleiernen Retorte mit 2 Vitriolöl erhitzt; die bleierne, nicht lutirte Vorlage wird durch Eis kalt gehalten. Gay-Lussac u. Thénard. Aufbewahrung in verschlossenen Gefäfsen von Platin, Gold, Silber oder Blei; im letztern Falle darf keine Löthung von Zinn vorkommen, die bald zerfressen werden würde. — Hält der Flufsspath Kieselerde, so geht zugleich Fluorsiliciumgas über, welches sich schon aus dem kalten Gemenge in

Blasen entwickelt; hält er Bleiglanz, so geht Hydrothion- und schweflige Säure über, und das Destillat ist durch Schwefel getrübt. Berzelius.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von 1,0609 spec. Gewicht. Davy. Gefriert noch nicht bei — 20°. Gay-Lussac u. Thénard. Bricht das Licht sehr schwach, Wollaston. Kocht schon bei niedriger Temperatur, nach Berzelius nicht weit über 15°. — Riecht stechend, wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane; schon der Dampf macht Schmerzen unter den Nägeln; kleine Tropfen machen auf der Haut weifse, heftig schmerzende Flecken, die sich in eine Eiterblase erheben, oft bis zum Wundfieber. Röthet stark Lackmus. Gay-Lussac u. Thénard.

		M.G.		Berzelius	Oder:	M.G.		
Fluor	1	18,6	94,9	94,95	Fluorium	1	2,6	13,27
Wasserstoff	1	1	5,1	5,05	Sauerstoff	1	8	40,82
					Wasser	1	9	45,91
Flufssäure	1	19,6	100,0	100,00			19,6	100,00

Zersetzungen. In dem Kreise der Voltaischen Säule sondert sich aus der Säure am negativen Pole Wasserstoffgas ab, während der positive Platindrath zu einer braunen Masse (von Fluorplatin?) zerfressen wird. — 2. Kalium, Natrium, ungeglühtes Silicium, Tantal, Zink, Eisen und Mangan bilden mit ihr Fluormetalle und Wasserstoffgas, ersteres unter Explosion. — 3. Mit Kalk bildet sie unter heftiger Erhitzung Fluorcalcium und Wasser; mit Kieselerde, z. B. mit Glas, erhitzt sie sich, kocht auf, verwandelt sich in Fluorsiliciumgas, und es bleibt fast nur etwas flufssaure Kieselerde. Gay-Lussac u. Thénard. Mit den meisten übrigen Metalloxyden zersetzt sie sich erst beim Erhitzen in Fluormetall und Wasser.

Verbindungen. a. *Wässrige Flufssäure.* — Die Affinität zwischen Wasser und Flufssäure ist beträchtlich; daher das Rauchen der Säure an der Luft. Die Vereinigung geht unter einer bis zum Kochen steigenden Erhitzung vor sich. Das spec. Gewicht der Flufssäure nimmt bei einem gewissen Verhält-

nisse des Wassers bis auf 1,250 zu. Davy. Man erhält die wässr. Flufss. nach Berzelius, indem man in einer bleiernen Flasche Flufsspathpulver mit Vitriolöl mengt und allmälig gelinde erwärmt, in die Oeffnung der Flasche mittelst eines bleiernen Pfropfes, dessen Fugen mit Vitriolöl oder geschmolzenem Federharz verschlossen werden, eine bleierne Schenkelröhre befestigt, und das andere Ende derselben ganz wenig in Wasser tauchen läfst, welches in einer bleiernen Flasche oder einem Platintiegel gut abgekühlt ist. Um die erhaltene Säure von der Kieselerde zu befreien, die fast in jedem Flufsspathe vorkömmt, tröpfelt man zu ihr so lange wässriges flufssaures Kali, als noch ein gallertartiger Niederschlag von *Fluor-Kiesel-Kalium* entsteht, giefst die klare Flüssigkeit ab und destillirt sie in Platingefäfsen. — Aufbewahrung in Flaschen von Gold, Platin, Silber oder Blei, auf deren Hals ein in Wachs getränkter Ring von Leder gelegt und ein Hütchen aufgeschraubt wird; auch kann man schwächere Säure, die nicht ganz kieselfrei zu seyn braucht, in mit Wachs ausgegossenen Glasflaschen aufbewahren.

b. Mit Wasserstoffhyperoxyd. *S.* 241.

c. Mit den salzfähigen Basen zu *flufssauren Salzen, Fluates*. Man erhält sie 1. durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure mit der Basis; 2. durch Auflösen verschiedener Fluormetalle in Wasser; 3. durch Auflösen mehrerer Metalle (Zirconium, Tantal, ungeglühtes Silicium) in wässriger Flufssäure, was unter Wasserstoffgasentwicklung erfolgt; oder in einem Gemisch von wässeriger Flufs- und Salpeter-Säure, worin sich auch Titan, Tantal und geglühtes Silicium lösen. Einige Metalle, deren Affinität gegen das Fluor zu grofs ist, bilden höchstens saure, keine einfach-flufssaure Salze (Calcium, *Silicium*). Das einfach-flufssaure Ammoniak, Kali, Natron und Lithon reagirt alkalisch, das doppelt-saure reagirt sauer. Alle einfach-flufssaure Salze sind in Wasser auflöslich und zum Theil nur in flüssiger Gestalt darstellbar; durch Erhitzen gehen sie meistens in Fluormetalle über. Die einfach-flufssauren Alkalien vereinigen sich nach Berzelius mit flufssaurer Alaunerde und mit vielen flufssauren schweren Metall-

oxyden zu Doppelsalzen. Man bildet sie theils durch unmittelbares Zusammenbringen der beiden flufssauren Salze, theils durch Zusammenbringen eines doppelt-flufssauren Alkali's mit einer andern Salzbasis. Die meisten flufssauren Doppelsalze sind schwieriger in Wasser löslich, als die beiden einfachen Salze, aus denen sie bestehen.

Fluor und Boron.

A. *Fluorboron.*

Fluorborongas, flufsboraxsaures Gas, Gas fluoborique.

Darstellung. 1. 1 verglaste Boraxsäure wird mit 2 kieselerdefreiem Flufsspath in einem schiefliegenden beschlagenen Flintenlaufe bis zum Weifsglühen erhitzt. Gay-Lussac u. Thénard. — 2. 1 verglaste Boraxsäure, 2 Flufsspath und 12 Vitriolöl werden in einem gläsernen Gefäfse gelinde erhitzt. J. Davy. — Das nach 2 bereitete Gas hält nach Berzelius sehr viel Fluorsiliciumgas beigemengt (von der Kieselerde im Flufsspath und im Glasgefäfse herrührend), welches sich durch Zusammenbringen mit krystallisirter Boraxsäure nur unvollkommen entziehen läfst. — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht *S.* 137. — Nicht brennbar, unterhält nicht die Verbrennung, riecht stechend, dem Fluorsiliciumgas ähnlich, höchst erstickend. Röthet stark Lackmustinctur. Verkohlt schnell organische Stoffe. Erzeugt an der Luft, sofern sie Wasser hält, einen äufserst dicken weifsen Nebel.

	M.G.		Berzelius			Maafs	sp.Gew.
Boron	1	20	15,2	16,24	Borondampf?	1	1,3866 *)
Fluor	6	111,6	84,8	83,76	Fluorgas?	3	7,7372
Fluorboron	1	131,6	100,0	100,00	Fluorborongas	4	2,2809

*) Bei dieser Berechnung, welche ein den unmittelbaren Abwägungen des Fluorborongases entsprechendes Resultat giebt, wurde hypothetisch das spec. Gewicht des Borondampfes 20mal so grofs angenommen, als das des Wasserstoffgases, weil auch sein M.G. das 20fache beträgt; das spec. Gewicht des Wasserstoffgases, mit 18,6 und dann noch mit 2 multiplicirt, gab das des Fluorgases = 2,5791; es wurde also von diesem Gase hypothetisch vorausgesetzt, dafs dasselbe, gleich dem Sauerstoffgas, zu derjenigen Classe von Gasen gehört, welche bei gleichem Umfang noch einmal soviel M.Gewichte enthalten, als das Wasserstoffgas u. s. w. vgl. *S.* 40.

Oder:	M.G.			Berzelius	Thomson
Boraxsäure	1	68	51,67	52,06	70,6
Hyp. tr. Flufss.	6	63,6	48,33	47,94	29,4
Flufsboraxsäure	1	131,6	100,00	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Durch Wasser in Flufssäure und in Boraxsäure, indem 6 M.Gewichte Wasserstoff des Wassers an 6 Fluor und 6 Sauerstoff an 1 Boron treten. — 2. Kalium, im Fluorborongase erhitzt, verbrennt (nachdem die schwarze Rinde, welche sich zuerst bildete, geborsten ist, mit röthlicher, Berzelius) lebhafter Flamme, absorbirt dem Raume nach beinahe 3mal soviel von diesem Gase, als es aus Wasser Wasserstoffgas entwickelt, und verwandelt sich in *eine* braune, schmelzbare Masse, welche ein Gemenge aus *Fluorkalium* und Boron zu seyn scheint, und durch Wasser unter Entwicklung von wenig Wasserstoffgas in flufssaures Kali und Boron getrennt wird. Natrium verhält sich auf dieselbe Weise, nur ist die Verbrennung lebhafter und es wird mehr Gas absorbirt. Gay-Lussac u. Thénard. — Rothglühendes Eisen zeigt keine Einwirkung auf dies Gas.

Verbindungen. a. Mit Ammoniak. — b. Mit Fluormetallen zu *Fluorboron-Fluormetallen*. Sie bilden sich beim Erhitzen oder Krystallisiren der flufssauren Boron-Salze. Sie enthalten 1 M.G. Fluorboron (6 M.G. Fluor und 1 Boron) auf 2 M.G. Fluormetall (2 M.G. Fluor und 2 M.G. Metall); also zusammen 1 M.G. Boron, 2 Metall und 8 Fluor. In der Glühhitze entwickeln sie Fluorborongas, während das Fluormetall bleibt. Sie sind in Wasser zum Theil löslich zu flufssauren Bor-Salzen. Berzelius. — Sofern die 8 M.G. Fluor durch Aufnahme von 8 Wasserstoff aus dem Wasser zu Flufssäure, 1 Boron durch 6 Sauerstoff des Wassers zu Boraxsäure, und 2 *Metall* durch 2 Sauerstoff zu Metalloxyd werden.

B. Flufssaure Boraxsäure.

a. Sechsfach-flufssaure Boraxsäure.

Bildung. Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur nach J. Davy ungefähr 700 Maafse Fluorborongas; nach Gay-Lussac u. Thénard ungefähr soviel, wie vom salzsauren

Gase. Die Absorption erfolgt rasch und unter beträchtlicher Erhitzung.

Darstellung. 1. Man leitet das sich entwickelnde Fluorborongas durch eine Schenkelröhre über Quecksilber, welches mit wenig Wasser bedeckt ist. THÉNARD. Befände sich die Schenkelröhre im Wasser, so würde dieses durch die schnelle Verschluckung des Gases zurücksteigen. — 2. Man löst Boraxsäure in wässriger Flufssäure und dampft die Lösung so weit ab, bis die Verbindung als Ganzes zu verdampfen beginnt. BERZELIUS.

Eigenschaften. Das mit 700 Maafsen Gas verbundene Wasser hat nach J. DAVY ein spec. Gewicht von 1,770; es ist farblos, rauchend, ölig; wirkt sehr ätzend und verkohlt organische Stoffe. — Durch Kochen verliert die mit Fluorborongas gesättigte Flüssigkeit ungefähr nur $^1/_5$ desselben als solches; alsdann kocht sie erst weit über 100°, und läfst sich unzersetzt überdestilliren.

Zersetzung. Durch Verdünnen mit Wasser in 8fach-flufssaure Boraxsäure und sich abscheidende Boraxsäure.

Verbindungen. α. Mit Schwefelsäure. — β. Mit flufssauren Metalloxyden zu *flufssauren Bor-Salzen*. Man erhält sie: 1. durch Zusammenbringen der 6fach-flufssauren Boraxsäure mit einem einfach-flufssauren Metalloxyd; 2. durch Auflösen eines Metalloxyds in wässriger 8fach-flufssaurer Boraxsäure, wobei von den 8 M.Gewichten Flufssäure 2 M.G. an 2 Metalloxyd treten; 3. durch Auflösen der Fluorboron-Fluormetalle in Wasser (*S.* 414). In diesen Salzen, welche aus 1 M.G. 6fach-flufssaurer Boraxsäure und 2 M.Gewichten einfach-flufssaurer Salzbasis bestehen, und als Doppelsalze der Flufssäure zu betrachten sind, vertritt die Boraxsäure die Stelle einer Basis. Fügt man daher zu doppelt-flufssaurem Ammoniak, Kali oder Natron, welches Lackmus röthet, eine gewisse Menge von Boraxsäure, so reagirt das Gemisch, wie dieses bereits ZEISE (*Schw.* 32, 306) fand, alkalisch. (Von den 8 M.Gewichten Flufssäure, die in 4 doppelt-flufssaurem Alkali enthalten sind, nimmt die Boraxsäure 6 auf; 2 bleiben mit 2 Al-

kali verbunden, und 2 Alkali sind dabei in Freiheit gesetzt.) Die flufssauren Bor-Salze verwandeln sich durch Erhitzen unter Entwicklung von Wasser in Fluorboron-Fluormetalle. BERZELIUS.

b. Achtfach-flufssaure Boraxsäure.

Kömmt Fluorborongas oder wässrige 6fach-flufssaure Boraxsäure mit einer gröfseren Menge Wasser zusammen, so wird $^1/_4$ der Boraxsäure in Freiheit gesetzt, und scheidet sich theils in gallertartigen Flocken, theils krystallinisch ab, und es bleibt 8fach-flufssaure Boraxsäure in der Flüssigkeit (4 M.G. 6fach-flufssaure Boraxsäure halten 24 Flufssäure auf 4 Boraxsäure; wird von letzterer 1 M.G. in Freiheit gesetzt, so bleiben 24 M.G. Flufssäure auf 3 Boraxsäure oder 8 auf 1). — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen von, in kleinen Mengen hinzugefügter, krystallisirter Boraxsäure in verdünnter wässriger Flufssäure bis zur Sättigung, und Abgiefsen der Auflösung von der überschüssigen Boraxsäure. BERZELIUS.

Man kann, da Wasser vorhanden ist, mit BERZELIUS diese Flüssigkeit betrachten als eine Verbindung von 1 M.G. 6fach-flufssaurer Boraxsäure mit 2 M.G. gewässerter Flufssäure, indem durch die Affinität des Wassers zur Flufssäure aus 4 M.Gewichten 6fach-flufssaurer Boraxsäure 1 M.G. Boraxsäure abgeschieden und dafür 6 M.G. Wasser gebunden werden; sie entspräche den flufssauren Bor-Salzen, so dafs die Stelle des Metalloxyds durch gleichviel M.Gewichte Wasser vertreten ist.

Läfst man die Flüssigkeit für sich verdampfen, so entwickelt sich Flufssäure, und es bleibt 6fach-flufssaure Boraxsäure; läfst man sie in Berührung mit Boraxsäure verdampfen, so nimmt die Flufssäure im Verhältnifs, als das Wasser abnimmt, wieder Boraxsäure auf, bis ebenfalls Alles in 6fach-flufssaure Boraxsäure verwandelt ist. BERZELIUS.

Fluor und Schwefel.

Flufs-Schwefelsaure Boraxsäure.

Vitriolöl von 1,850 spec. Gewicht absorbirt 50 Maafse des Fluorborongases; man erhält diese Verbindung auch bei Darstellung des Fluorborons Nro. 2. am Ende der Operation

als Destillat. — Sehr dickflüssiges rauchendes Gemisch, flüchtiger, als reines Vitriolöl. — Erzeugt beim Vermischen mit Wasser einen weifsen, sehr dichten Niederschlag. J. Davy.

Fernere Verbindungen des Fluors.

Mit den Metallen bildet das Fluor die *Fluormetalle, hypothetisch trocken flufssaure Metalloxyde, Fluorures, Fluates secs.* Sie bilden sich 1. beim Zusammenbringen der Flufssäure mit mehreren Metallen, unter Wasserstoffgasentwicklung; 2. beim Zusammenbringen der Flufssäure mit den Metalloxyden, wo sich entweder das Fluormetall sogleich bildet, oder wo das gebildete flufssaure Salz erst beim Erhitzen in Wasser und Fluormetall zersetzt wird. — Die Fluormetalle sind ohne Metallglanz; eines derselben, das Fluorsilicium, ist gasförmig; meistens sind sie leicht schmelzbar. — Sie werden nicht durch Glühen für sich, oder mit Kohle zersetzt. An der Luft, in einer Wasserdampf-haltenden Flamme geglüht, verwandeln sich mehrere, wie Fluorcalcium, indem sie das Fluor verlieren und Sauerstoff aufnehmen, in Metalloxyde. Smithson (*Phill. Ann.* 7, 100). Sie werden nicht zersetzt durch Glühen mit Phosphorglas, aufser bei Gegenwart von Kieselerde (sofern diese ihren Sauerstoff an das Metall abtritt, während das Silicium mit dem Fluor verbunden entweicht). In Wasser lösen sich viele Fluormetalle als flufssaure Metalloxyde auf; wasserhaltende stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, zersetzen sie, indem sie Flufssäure in Freiheit setzen und sich mit dem sich erzeugenden Metalloxyd vereinigen. — Chlor zersetzt das Fluor-Silber, -Quecksilber, -Kalium und -Natrium; doch gelang es H. Davy wegen Angegriffenwerdens der gläsernen, silbernen und Platin-Gefäfse nicht, das Fluor für sich zu erhalten. — In gläsernen Gefäfsen erhielt Davy Fluorsiliciumgas und Sauerstoffgas, sofern das entwickelte Fluor Silicium aus dem Glase aufnahm und den Sauerstoff der Kieselerde in Freiheit setzte; Platin wurde mit einem rothbraunen Pulver (von Fluorplatin?) bedeckt; war das Platingefäfs mit geschmolzenem Chlorkalium überzogen, so zeigte sich bei der Zersetzung des Fluormetalls durch Chlor ein Gas von einem besonderen Geruch, unangenehmer als

der des Chlors, welches Glas angriff. — Schwefel oder Phosphor, mit Fluor-Blei oder -Quecksilber in einem mit Schwefel überschmolzenen Glasgefäſse destillirt, bilden Schwefel- oder Phosphor-Metall, und ein wenig nicht genau bestimmte Flüssigkeit (Fluor-Schwefel oder Fluor-Phosphor?). Davy.

Anmerk. Auch bei der Fluſssäure läſst sich die ältere Ansicht, entsprechend der bei der Salzsäure angegebenen, durchführen, nach welcher nämlich die Fluſssäure als eine Verbindung von Wasser mit einer nicht in reiner Gestalt darstellbaren Säure angesehen wird, welche wieder aus einem unbekannten Radical, dem *Fluorium* oder *Fluoricum* und aus Sauerstoff besteht. Man kann entweder das M.G. des Fluoriums = 2,6 setzen; 1 M.G. Fluorium bildet mit 1 M.G. Sauerstoff 1 M.G. (= 10,6) hypothetisch trockene Fluſssäure; diese bildet mit 1 M.G. Wasser 1 M.G. (= *19,6*) Fluſssäure in dem *S.* 410 beschriebenen Zustande, und das nach der chloristischen Ansicht hypothetisch angenommene Fluor wäre als eine Verbindung von 1 M.G. Fluorium mit 2 M.G. Sauerstoff (= 18,6) zu betrachten. Oder man kann, wie dieses Berzelius früherhin that, dem Fluorium ein doppelt so groſses M.G. (= 5,2) beilegen; alsdann bildet es mit 2 M.G. Sauerstoff 1 M.G. (= 21,2) hypothetisch trockene Fluſssäure, welche mit 2 M.G. Wasser 1 M.G. (= 39,2) Fluſssäure von *S.* 410 hervorbringt. Das Fluorborongas ist eine Verbindung der hypoth. wasserfreien Fluſssäure mit Boraxsäure, und die Fluormetalle, namentlich das Fluorsiliciumgas und der Fluſsspath, sind Verbindungen der hypoth. wasserfreien Fluſssäure mit Metalloxyden. Die Gründe, warum die trocken fluſssauren Metalloxyde nicht durch trockne Säuren, mit Ausnahme der Boraxsäure, welche fähig ist, der trocknen Fluſssäure als Substrat zu dienen, zersetzt werden, so wie alle übrige Erklärungen fallen mit dem beim Chlor Gesagten zusammen.

Elftes Kapitel.

Stickstoff.

Ueber die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff:

Lavoisier über das Daseyn der reinen Luft in der Salpetersäure. *Crell Neueste Entdeck.* 2, 125.

Cavendish über die Zerlegung der phlogistischen Luft. *Crell Ann.* 1786, 1, 99.

Deimann, Troostwyk, Lauwerenburgh u. Vrolik über die salpetrige Säure und ihre Verbindungen. *Scher. J.* 7, 243.

H. Davy chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous oxide. London 1800.
Berzelius die salpetersauren und salpetrigsauren Salze. *Gilb.* 40, 162.
— über die Natur des Stickstoffs, Wasserstoffs, Ammoniaks, der salpetrigen und Salpeter-Säure. *Gilb.* 46, 131.
Gay-Lussac sur la combinaison de l'azote avec l'oxigène. *Ann. Chim. Phys.* 1, 394; auch im Ausz. *Schw.* 17, 236; auch *Gilb.* 58, 394.
Dulong sur quelques combinaisons de l'azote avec l'oxigène. *Ann. Chim. Phys.* 2, 317; auch *Schw.* 18, 177; auch *Gilb.* 58, 53.
Dalton über die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff. *Thoms. Ann.* 9, 186. — Ferner: *Thoms. Ann.* 10, 38 u. 83; auch *Gilb.* 58, 79.
W. Henry über Stickoxydul, Salpetersäure und Ammon ak. *Manchester Mem. new Ser.* vol. 4.; auch *Phill. Ann.* 8, 299 u. 344; auch *Kastn. Arch.* 3, 213.
Pleischl über oxydirtes Stickgas. *Schw.* 38, 461.

Ueber *Eudiometrie:*

Lavoisier. *Crell Ann.* 1788, 2, 426. — Berthollet. *Scher. J.* 1, 518. — v. Humboldt. *Scher. J.* 5, 88 u. 146. — De Marty. *Scher. J.* 8, 57; auch im Ausz. *Gilb.* 19, 389. — De Marty. *N. Gehl.* 4, 146; auch *Gilb.* 28, 422. — Humboldt u. Gay-Lussac. *A. Gehl.* 5, 45; auch *Gilb.* 20, 38. — Dalton. *Gilb.* 27, 369. — Am. Berthollet. *Gilb.* 34, 452. — Gay-Lussac. *N. Gehl.* 9, 455; auch *Gilb.* 36, 37. — Hildebrandt. *Schw.* 14, 265.

Ueber das *Ammoniak:*

C. L. Berthollet Zerlegung des flüchtigen Laugensalzes. *Crell Ann.* 1791, 2, 169.
Am. Berthollet über die Bestandtheile des Ammoniums. *N. Gehl.* 7, 184; auch *Gilb.* 30, 378.
Thénard Resultate von Versuchen über das Ammoniakgas. *Schw.* 7, 299; auch *Gilb.* 46, 267.
H. Davy über die Natur des Ammoniums. *N. Gehl.* 7, 632; auch *Gilb.* 31, 161.
— Untersuchungen über die Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas. *Schw.* 1, 302 u. 324; 3, 334; auch *Gilb.* 35, 151; 36, 180; 37, 35.
— über das Ammoniakamalgam. *N. Gehl.* 9, 507; auch *Gilb.* 33, 246.
— über Stickstoff, Ammoniak und Ammoniumamalgam. *Schw.* 4, 209; auch *Gilb.* 37, 155.
W. Henry Exper. on ammonia. *Phil. Transact.* 1809, 2, 429; auch *Gilb.* 36, 291.
Berzelius über das Ammoniak. *Gilb.* 36, 198; 37, 210; 38, 176; 46, 131.
Bischof über Ammoniak. *Schw.* 42, 257; 45, 204.
Faraday über die Bildung von Ammoniak. *Quart. J. of Sc.* 19, 16; auch *Pogg.* 3, 455; auch *Schw.* 44, 341; auch *Kastn. Arch.* 5, 442.
— über die Verbindungen des Ammoniaks mit Chlormetallen. *Quart. J. of Sc.* 5, 74.

Ueber Phosphorammoniak: Böckmann Vers. über das Verhalten des Phosphors in verschiedenen Gasarten. Erl. 1800, *S.* 297. — A. Vogel. *Gilb.* 45, 66; 48, 376.

Ueber das *Cyan* und seine Verbindungen:

Scheele über Blausäure. *Opusc.* 2, 148; im Ausz. *Crell neueste Entdeck.* 11, 91; auch *Crell Auswahl der n. Entd.* 3, 386.
Berthollet über Blausäure. *Crell Ann.* 1795, 1, 70.

RICHTER über Blausäure. *In s. N. Gegenständen der Chemie* 11, 49.
BUCHOLZ über Blausäure. *A. Gehl.* 1, 406.
PROUST über Blausäure. *N. Gehl.* 3, 549.
F. VON ITTNER Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freiburg und Constanz 1809.
GAY-LUSSAC über Blausäure. *Ann. Chim.* 77, 128; auch *Schw.* 2, 204; auch *Gilb.* 40, 229.
— über Blausäure, Cyan und Chlorcyan. *Ann. Chim.* 95, 136; auch *Schw.* 16, 1; auch *Gilb.* 53, 1 u. 138.
DAVY über Cyan. *Gilb.* 54, 383.
VAUQUELIN über Cyan, Blausäure und Cyansäure. *Ann. Chim. Phys.* 9, 113; auch *Schw.* 25, 50. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 22, 132; auch *N. Tr.* 9, 1, 124.
PORRET über die blausauren Tripelsalze und Schwefelblausäure. *Phil. Transact.* 1814, 527; auch *Schw.* 17, 258; auch *Gilb.* 53, 184; auch *N. Tr.* 3, 2, 422. — Ferner: *Thoms. Ann.* 13, 356.
GROTTHUSS über Anthrazothionsäure. *Schw.* 20, 225.
VOGEL über Schwefelblausäure. *Schw.* 23, 15.
BERZELIUS über schwefelblausaure Salze. *Schw.* 31, 42.
WÖHLER über geschwefelte Schwefelblausäure. *Gilb.* 69, 271.
— über Cyansäure. *Gilb.* 71, 95; 73, 157; *Pogg.* 1, 117; 5, 385.
— über Verhalten des Cyans zu Ammoniak, Hydrothionsäure und Schwefelmetallen. *Pogg.* 3, 177.
LIEBIG über Cyansäure. *Kastn. Arch.* 6, 145.
— über Knallsäure. *Repert.* 12, 412. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 24, 294; auch *Repert.* 15, 361.
GAY-LUSSAC u. LIEBIG über Knallsäure. *Ann. Chim. Phys.* 25, 285; auch *Schw.* 41, 179; auch *Pogg.* 1, 87; auch *Kastn. Arch.* 2, 58.
ZEISE über Hydrothion-Schwefelblausäure. *Schw.* 41, 100 u. 170.
Ueber Iodcyan: DAVY. *Gilb.* 54, 384. — WÖHLER. *Gilb.* 69, 281. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 27, 184; auch *Schw.* 43, 42; auch *Pogg.* 2, 334. — VAN DYK. *Repert.* 21, 223.
Ueber Chlorcyan: BERTHOLLET. *Ann. Chim.* 1, 35. — GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 95, 200; auch *Schw.* 16, 55; auch *Gilb.* 53, 168.
Ueber den Chlorstickstoff: DULONG. *Schw.* 8, 302; auch *Gilb.* 47, 43. — PORRET d. J., W. WILSON und RUP. KIRK. *Schw.* 8, 309; auch *Gilb.* 47, 56. — Ferner: *Gilb.* 47, 69. — DAVY. *Phil. Transact.* 1813, 1 u. 242; im Ausz. *Gilb.* 47, 51.

Synonyme. Salpeterstoff, Azote, Nitrogène, Nitrogenium, Alcaligène, Septone; — Stickgas, Stickstoffgas, Salpeterstoffgas, Stickluft, phlogistisirte, verdorbene Luft, Gas azote, Mofette atmosphérique, Air vicié.

Geschichte. Man wufste schon lange, dafs durch den Verbrennungs- und Athmungs-Procefs die Luft verdorben und zur weiteren Unterhaltung dieser Processe unfähig würde. Diese Erscheinung erklärte man, so lange man die Luft für eine einfache Substanz hielt, aus dem Uebertritt des Phlogistons in dieselbe. RUTHERFORD zeigte 1772, dafs die Luft durch den Athmungsprocefs keineswegs blofs in Kohlensäure, sondern zugleich in eine eigenthümliche unathembare Luftart verwandelt werde. Noch vor 1777 trennte SCHEELE das Sauerstoffgas der Luft von ihrem Stickgas,

und er erkannte ungefähr gleichzeitig mit LAVOISIER, dafs die Luft aus diesen 2 Gasen gemengt sey.

Aus den schon lange bekannten salpetersauren Salzen, besonders dem Salpeter, scheinen zuerst die Araber, dann die Alchemisten die wässerige *Salpetersäure* (besonders mittelst Erhitzens des Salpeters mit Thon, bis ihn GLAUBER durch Schwefelsäure ersetzte) erhalten zu haben. PRIESTLEY bemerkte zwar schon, dafs ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas durch Elektrisiren abnehme und Säure erzeuge. CAVENDISH zeigte jedoch zuerst 1785, dafs sich beide Gasarten vollständig zu Salpetersäure vereinigten. — Auf die *salpetrige Säure* machte SCHEELE zuerst 1774 aufmerksam; sie wurde später besonders von PRIESTLEY, BERTHOLLET, DAVY, THOMSON, BERZELIUS, DALTON, GAY-LUSSAC und DULONG untersucht, welche letztere 2 Chemiker von dieser Säure noch die bis dahin damit verwechselte *untersalpetrige Säure* unterschieden. — Das *Salpetergas* wurde zuerst von HALES erhalten, dann vorzüglich von PRIESTLEY, FONTANA, HUMBOLDT, DAVY, DALTON, GAY-LUSSAC u. A. untersucht. — PRIESTLEY entdeckte 1776 das *oxydirte Stickgas;* dasselbe untersuchte 1785 BERTHOLLET, 1793 die holländischen Chemisten, die seine Zusammensetzung erforschten, und 1800 vorzüglich DAVY.

Die Bereitung des *salzsauren Ammoniaks* kannten schon die alten Aegyptier; das sich sowohl hieraus durch Erhitzen mit kohlensaurem Kalk, als aus erhitzten thierischen Theilen entwickelnde *kohlensaure Ammoniak* scheint schon den Arabern bekannt gewesen zu seyn. Die Alchemisten kannten das *wässrige Ammoniak*. PRIESTLEY entdeckte das *Ammoniakgas* und beobachtete seine Zersetzungen durch Elektrisiren und durch Metalloxyde; SCHEELE erkannte seine Zusammensetzung aus Stickstoff und Phlogiston, unter welchem man Wasserstoff zu verstehen hatte, wie nachher C. L. BERTHOLLET zeigte, der, nebst AM. BERTHOLLET und HENRY, vorzüglich das Verhältnifs der Bestandtheile ausmittelte. — Die Verbindung des Ammoniaks mit Phosphor wurde 1800 von BÖCKMANN bemerkt, später von A. VOGEL bestimmter erkannt und untersucht; die mit Phosgen und mit Chlorboron von J. DAVY; die mit Chlorphosphor von H. DAVY; die mit Chlorschwefel von THOMSON; die mit Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff von BERZELIUS; die mit Chlormetallen von FARADAY.

MACQUER zeigte 1752, dafs das zufällig von DIESBACH und DIPPEL 1704 entdeckte *Berlinerblau* eine Verbindung von Eisenkalk mit einer brennbaren färbenden Materie sey, die sich demselben durch Alkali, das dadurch in *phlogistisirtes* verwandelt werde, entziehen lasse; SCHEELE stellte 1782 zuerst dieses färbende Wesen in Verbindung mit Wasser als eine eigenthümliche Säure, als *Blausäure* dar, die er für eine Zusammensetzung aus Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston erklärte. Eben so erkannte BERTHOLLET

1787 diese Säure, der neu aufgekommenen Lavoisier'schen Theorie gemäfs, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehend. PROUST und v. ITTNER lehrten viele ihrer Verbindungen kennen. ITTNER stellte zuerst 1809 die wasserfreie Blausäure, die er aus Cyanquecksilber und Salzsäure entwickelte, dar, doch hielt er ihren Dampf für ein permanentes Gas. GAY-LUSSAC erhielt sie zuerst 1811 in tropfbar-flüssiger Form, bestimmte 1815 ihre Bestandtheile auch quantitativ, und entdeckte zugleich das *Cyan*. Schon C. L. BERTHOLLET hatte beim Zusammenbringen von Chlor mit Blausäure die Bildung einer besondern Materie bemerkt, die er für *oxydirte Blausäure* hielt. GAY-LUSSAC zeigte später, dafs dieses *Chlorcyan* sey. — Die *Schwefelblausäure* wurde schon von BUCHOLZ (*Beitr. z. Erweitr. u. Berichtigung der Chemie* 1, 88) und von RINK (*A. Gehl.* 2, 460) 1804 bemerkt, von PORRET, der auch viele Versuche über die blausauren Salze anstellte, 1808 bestimmter erkannt, und von BERZELIUS 1821 ihrer Zusammensetzung nach bestimmt. Die *schwefelhaltige Schwefelblausäure* entdeckte WÖHLER 1821, die *Hydrothion-Schwefelblausäure* ZEISE 1824, das *hydrothionsaure Cyan* GAY-LUSSAC 1815 und das *Iodcyan* DAVY 1816. Die *Cyansäure* wurde zuerst 1818 von VAUQUELIN bemerkt, dann 1822 von WÖHLER genauer erforscht. HOWARD zeigte 1800, dafs beim Erhitzen einer Auflösung von Quecksilber oder Silber in Salpetersäure mit Weingeist eigenthümliche knallende Niederschläge erhalten werden. Die Zusammensetzung dieses Howard'schen Knall-Quecksilbers und -Silbers blieb zweifelhaft, bis LIEBIG 1824, später in Verbindung mit GAY-LUSSAC, zeigte, dafs sie als Verbindungen von Metalloxyd mit einer eigenthümlichen Säure, der *Knallsäure*, zu betrachten seyen, welche aus Cyan und Sauerstoff bestehe.

Den *Iodstickstoff* entdeckte COURTOIS 1811; — den *Chlorstickstoff* DULONG 1812 mit Verlust eines Auges.

Vorkommen. Als Stickgas, dem Umfang nach 0,79 der Luft ausmachend; auch in den Schwimmblasen der Fische und andern Höhlen der Thiere und Pflanzen; — in salpetersauren und Ammoniak-Salzen; — in sehr vielen organischen Verbindungen, besonders thierischen.

Darstellung. 1. Man entzieht der Luft das Sauerstoffgas durch rasch oder langsam verbrennenden Phosphor, durch feuchte Schwefelalkalien, durch ein feuchtes Gemeng aus Eisenfeile und Schwefel, durch Schütteln mit Bleiamalgam, durch feuchte Kohle oder ähnliche Materien, die mit dem Sauerstoff eine nicht luftförmige Verbindung eingehen, — und hierauf das kohlensaure Gas durch ein Alkali. — 2. Man erhitzt in einem mit einer Gasentwicklungsröhre versehenen

Gefäfse thierische Stoffe, wie Muskelfleisch, mit schwacher Salpetersäure bis zu 30°, und entzieht das zugleich entwickelte Salpetergas durch wässrigen Eisenvitriol. — 3. Man zersetzt wässriges Ammoniak durch hindurchgeleitetes Chlorgas.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. u. lichtbrechende Kraft *S.* 137 u. 139. — Nicht brennbar, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend; — geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; läfst sich einige Zeit einathmen, ohne jedoch zur Respiration dienlich zu seyn.

Verbindungen. Der Stickstoff zeigt nur wenige und sehr schwache Affinitäten sowohl gegen sehr elektropositive Körper, wie Wasserstoff, als gegen sehr elektronegative, wie Sauerstoff und Chlor. Manche seiner Verbindungen werden schon durch eine geringe Veranlassung äufserst plötzlich aufgehoben, wobei der Stickstoff in Gasgestalt entweicht, und oft die heftigsten Detonationen hervorbringt.

Stickstoff und Wasser.

Das Wasser absorbirt nach Th. Saussure bei 18° $^1/_{24}$, nach Dalton $^1/_{64}$ Maafs Stickgas.

Stickstoff und Sauerstoff.

Die Verbindung erfolgt nur sehr schwierig, unter besondern Umständen, und ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwicklung.

A. Stickoxydul.

Oxydirtes Stickgas, oxydulirtes Salpeterstoffgas, dephlogistisirtes Salpetergas, Gas oxide d'azote, Gas protoxide d'azote.

Bildung. Nie beim Zusammenbringen des Stickstoffs und Sauerstoffs, sondern bei der Zersetzung der höhern Oxydationsstufen des Stickstoffs, z. B. beim Zusammenbringen des Salpetergases mit Hydrothionsäure, trockener und feuchter Schwefelleber, feuchter Eisen- oder Zink-Feile, hydrothionsaurem Eisenoxydul, schwefligsauren Salzen, oder salzsaurem Zinnoxydul; durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, und durch Auflösen des Zinks in verdünnter Salpetersäure.

Darstellung. 1. In tropfbarer Form: *S.* 144. Es sammeln sich in dem erkälteten Ende der Röhre 2 Lagen an, von denen die eine Wasser ist, welches etwas salpetrige Säure hält, die andere Stickoxydul. FARADAY.

2. Als Gas: a. Salzsäurefreies, neutrales salpetersaures Ammoniak wird in einer gläsernen Retorte zwischen 170 und 260° erhitzt. — Das Gas wird über Wasser, Salzwasser, welches weniger verschluckt, oder Quecksilber aufgefangen. 1 ℔ Salz giebt 4 Cubikfuſs Luft. Bei zu starker Erhitzung des salpetersauren Ammoniaks kann heftige Explosion erfolgen. Bei zu starker Hitze geht auch Salpetergas über, welches man durch wässerigen Eisenvitriol wegschafft. Hielt das salpetersaure Ammoniak salzsaures, so geht auch Chlorgas über, welches durch wässriges Kali entfernt wird. GROUVELLE's Methode, (*Ann. Chim. Phys.* 17, 351; auch *Schw.* 33, 236), statt des salpetersauren Ammoniaks ein Gemenge von 3 salpetersaurem Kali und 1 salzsaurem Ammoniak zu erhitzen, giebt nach PLEISCHL ein mit viel Chlorgas, Stickgas und Salpetergas verunreinigtes Gas.

b. Man löst Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf. — Nach GROTTHUSS (*Schw.* 32, 271) und nach PLEISCHL erhält man auf diesem Wege ein ganz reines Gas; nach Letzterem wirkt am besten ein Gemisch von Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und Wasser zu gleichen Theilen; bei stärkerer Säure erfolgt die Auflösung unter stärkerer Erhitzung, und das Stickoxydulgas ist mit Stickoxydgas verunreinigt.

Eigenschaften. Als tropfbare Flüssigkeit farblos, klar, sehr dünnflüssig; selbst bei — 23,3° nicht gefrierend; bricht das Licht schwächer, als alle übrige untersuchte Liquida. — Als Gas farblos. Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases *S.* 124, 137 u. 139. — Das Gas zeigt einen schwachen angenehmen Geruch, einen süſsen angenehmen Geschmack, läſst sich höchstens 4 Minuten lang einathmen, bringt dabei nach BERZELIUS keine besondere Wirkungen hervor, nach DAVY u. A. angenehme, bis zur gröſsten Fröhlichkeit und Trunkenheit und endlich bis zur Bewuſstlosigkeit steigende Gefühle, auf welche Erschöpfung folgt. Bei THÉNARD erregte das Gas Blässe und Schwäche bis zur Ohnmacht; bei VAUQUELIN und PROUST sehr unangenehme Erstickungszufälle; bei einer Person erregte es sogar Rase-

rei, die sich erst nach einigen Tagen nach starken Veitstanz-ähnlichen Bewegungen verlor (*Schw.* 36, 244). Thiere verfallen in diesem Gase nach einiger Zeit in Rastlosigkeit und sterben bei längerem Verweilen. — Das Gas ist nicht brennbar; ein Licht brennt darin lebhafter, als in der Luft; ein glimmender Span entflammt sich darin. Es giebt mit Salpetergas keine rothe Dämpfe, und erleidet durch dasselbe keine Umfangsverminderung. Es wirkt nicht auf die Pflanzenfarben ein.

	M.G.			Davy	Deimann		Maafs	sp. G.
Stickstoff	1	14	63,6	63,3	62,5	Stickgas	1,0	0,9706
Sauerstoff	1	8	36,4	36,7	37,5	Sauerstoffgas	0,5	0,5546
Stickoxydul	1	22	100,0	100,0	100,0	Stickoxydulgas	1,0	1,5252

Zersetzungen. 1. Bei anhaltendem Elektrisiren, defsgleichen beim Hindurchleiten durch eine glühende Porcellanröhre zerfällt das Stickoxydulgas unter einer, ungefähr 0,1 betragenden, Verminderung seines Umfangs und Erzeugung von etwas salpetriger Säure in ein Gemenge von Sauerstoff- und Stick-Gas. Priestley.

2. Mit 1 Maafs Wasserstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, oder durch eine glühende Röhre geleitet, verpufft 1 Maafs dieses Gases zu Wasser und zu 1 M. Stickgas; bei weniger Wasserstoff erzeugt sich etwas Salpetersäure. Priestley, Davy, Henry. — Nach Dulong u. Thénard wirkt auch schwammiges Platin auf das Gemenge von Wasserstoff- und Stickoxydul-Gas. — Auch verpufft durch den elektrischen Funken oder durch Glühhitze das Stickoxydulgas mit Ammoniak-, Kohlen-, Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas zu Stickgas, zu Wasser, und zu Kohlen-, Phosphor- oder schwefliger Säure, und zwar verpufft nach Thomson 1 Maafs leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas mit 3 M. Stickoxydulgas zu Wasser, Phosphorsäure und 3 M. Stickgas. — 3. Ein Gemenge von 1 Maafs Kohlenoxydgas mit etwas mehr als 1 M. Stickoxydulgas verpufft durch den elektrischen Funken zu 1 M. kohlensaurem, etwas mehr als 1 Maafs Stick- und ein wenig Sauerstoff-Gas, so-

fern das überschüssige Stickoxydulgas durch die Hitze in seine gasigen Bestandtheile zerfällt. HENRY.

4. Glühende Kohle verbrennt in diesem Gase lebhafter, als in der gemeinen Luft, 1 Maafs desselben in 1 Maafs Stickgas und $^1/_2$ M. kohlensaures Gas verwandelnd. DAVY. — Erhitztes Boron verbrennt darin zu Boraxsäure, das Stickgas abscheidend. — Phosphor kann in diesem Gase verdampft und selbst mit einem rothglühenden Eisen berührt werden, ohne sich zu entzünden; wird er jedoch mit einem weifsglühenden Eisen berührt, oder, in der Luft entzündet, in das Gas gebracht, so verbrennt er darin beinahe so lebhaft, jedoch kürzer, als in Sauerstoffgas, zu Phosphorsäure, unter Abscheidung des Stickgases und Bildung von wenig salpetriger Säure. DAVY. — In der Luft zum schwachen Brennen gebrachter Schwefel verlischt im Stickoxydulgas; lebhaft brennender fährt darin mit rosenrother Flamme zu brennen fort, sich in schweflige Säure verwandelnd. DAVY. — Hierbei lassen Boron, Phosphor und Schwefel aus 1 Maafs Stickoxydulgas 1 Maafs Stickgas übrig.

5. Kalium und Natrium, im Stickoxydulgase gelinde erhitzt, verbrennen anfangs unter heftiger Feuerentwicklung zu Hyperoxyd, welches sich bei weiterem Erhitzen unter Absorption von Gas in untersalpetrigsaures Salz verwandelt, während Stickgas und Salpetergas übrig bleibt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 6. Eine stark erhitzte Stahlfeder verbrennt in diesem Gase beinahe so lebhaft, wie im Sauerstoffgas, PRIESTLEY; defsgleichen oxydiren sich durch dasselbe glühendes Mangan, Zink und Zinn, Stickgas von unverändertem Umfange abscheidend. DAVY.

7. Rauchende Salpetersäure bewirkt nach DEIMANN u. s. f. (*Scher. J.* 7, 260) eine noch nicht erklärte Verminderung seines Umfangs.

Eisenoxydulsalze, Zinnoxydulsalze, hydrothionsaure und schwefligsaure Salze, und Salpetergas entziehen diesem Gase keinen Sauerstoff.

Verbindungen. a. Wasser absorbirt bei gewöhnlicher

Temperatur nach HENRY 0,78 bis 0,86, nach DALTON 0,80, nach TH. SAUSSURE 0,76, nach DAVY 0,54, nach PLEISCHL bei 18° 0,708 Maafse dieses Gases, und nimmt dadurch einen süfslichen Geschmack an. In der Siedhitze entwickelt sich dasselbe unverändert. PRIESTLEY.

b. Mit Kali und Natron zu von DAVY entdeckten, und von ihm *Nitroxis* genannten, noch genauer zu prüfenden Verbindungen, die THOMSON für untersalpetrigsaure Salze hält.

Wird nicht von Eisenoxydulsalzen absorbirt.

c. Es wird absorbirt von Weingeist, Aether und flüchtigen und fetten Oelen.

B. Stickoxyd.

Stickoxydgas, Salpetergas, oxydirtes Salpeterstoffgas, nitrose Luft, Oxide nitreux, Oxide nitrique, Oxide d'azote, Deutoxide d'azote, Gas nitreux, Gas deutoxide d'azote, Gas nitrosum.

Bildung. 1. Wenn man Ammoniakgas über, in einem Flintenlaufe glühenden, Braunstein, oder calcinirten Eisenvitriol leitet. MILNER (*Crell Ann.* 1795, 1, 554). — 2. Wenn man salpetrige oder Salpeter-Säure unter der Glühhitze mit Kohle, Phosphor, Schwefel, organischen Körpern und sehr vielen Metallen zusammenbringt.

Darstellung. Durch Auflösen des Kupfers, Wismuths, oder Quecksilbers in Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spec. Gewicht. — Das Gas wird über Wasser aufgefangen. Bei zu starker Erhitzung enthält es viel Stickgas.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft *S.* 137 u. 139. — Eingeathmet wirkt es tödtlich. Es röthet nicht Lackmus. Ist nicht brennbar. Unterhält das Verbrennen nur weniger Körper, nicht das einer Kerze. Erzeugt an der Luft rothe Dämpfe.

	M.G.			Davy	Lavoisier	Dalton	Berzelius
Stickstoff	1	14	46,67	42,3	32	42	46,754
Sauerstoff	2	16	53,33	57,7	68	58	53,246
Stickoxyd	1	30	100,00	100,0	100	100	100,000

	Maafs	spec. Gew.
Stickgas	1	0,9706
Sauerstoffgas	1	1,1093
Stickoxydgas	2	1,0399

Zersetzungen. 1. Bei fortgesetztem Elektrisiren, Priestley, oder beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre, die Platindrath hält, Gay-Lussac, zerfällt das Stickoxyd in Stickgas und in salpetrige oder, bei Gegenwart von Wasser, Salpeter-Säure. — 2. $1/4$ Jahr mit concentrirtem wässrigen Kali in Berührung, wird es zu $1/4$ Maafs Stickoxydulgas und zu untersalpetriger Säure, welche letztere sich mit dem *Kali* vereinigt. Gay-Lussac.

3. Schwefelkalium, schwefligsaure Alkalien und salzsaures Zinnoxydul verwandeln das Stickoxydgas bei der gewöhnlichen Temperatur durch Entziehung seines zweiten M.Gewichts Sauerstoff in Stickoxydulgas von halbem Umfange. — 4. Hydrothionsaures Gas zersetzt sich mit einem gleichen Maafse Stickoxydgas in einigen Stunden (nach Thomson am schnellsten, wenn die Gase trocken sind) in wenig Stickoxydulgas und in hydrothionigsaures Ammoniak; defsgleichen erzeugen hydrothion- und hydrothionig-saure Alkalien, feuchte Eisen- (vgl. Thomson, *Thoms. Ann.* 15, 225) und Zink-Feile mit Stickoxydgas in mehreren Tagen Stickoxydulgas und Ammoniak, indem sich Wasserstoff theils mit dem Sauerstoff des Stickoxyds zu Wasser, theils mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet.

5. Mit Wasserstoffgas verpufft es in der Glühhitze nach Fourcroy und Thomson; nicht durch den elektrischen Funken nach Davy. Durch schwammiges Platin verwandelt sich dieses Gemenge nach Dulong u. Thénard, nicht nach Döbereiner, in Wasser und in Ammoniak. Auch mit ölbildendem und Kohlenwasserstoff-Gas läfst es sich nicht durch den einfachen elektrischen Funken verpuffen; jedoch entzündet der Schlag aus einer Leidner Flasche nach Henry das Gemenge von 1 Maafs ölbildendem und 6 M. Salpeter-Gas, und erzeugt 2 M. kohlensaures und 3 M. Stick-Gas. Mit dem

leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgas zersetzt es sich meistens in einigen Stunden, wo Stickgas und Stickoxydulgas bleibt, Dalton; das Gemenge von leicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und Stickoxydgas, durch den elektrischen Funken oder durch Hinzulassen von Sauerstoffgas entzündet, verpufft mit hellem Lichte, und zwar braucht 1 Maafs Phosphorluft nach Thomson 3, nach Dalton 3,5 Maafse Stickoxydgas, um unter Abscheidung des Stickgases vollständig zu Wasser und Phosphorsäure zu verbrennen; bei zu wenig Salpetergas bleibt das Stickgas mit Wasserstoffgas, bei zu viel bleibt es mit Sauerstoffgas gemengt. Auch Ammoniakgas läfst sich mit Stickoxydgas durch den elektrischen Funken verpuffen, und zersetzt sich nach Gay-Lussac bei gewöhnlicher Temperatur langsam damit.

6. Kohle verbrennt lebhafter im Salpetergase, als in der Luft; leitet man dasselbe durch in einer Röhre glühende Kohle, so zerfällt es in $\frac{1}{2}$ Maafs Stickgas gegen $\frac{1}{2}$ Maafs kohlensaures Gas. Dalton. Pyrophor entzündet sich darin und brennt sehr lebhaft. Davy. Das Gemenge von Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Gas ist nach Henry bei keinem Verhältnisse durch den elektrischen Funken entzündbar. — Schwach brennender Phosphor verlischt in diesem Gase; lebhaft brennender fährt darin fort zu brennen, beinahe so heftig, wie im Sauerstoffgas; es bildet sich Phosphorsäure und Stickgas.

7. Erhitztes Kalium verbrennt lebhaft im Stickoxydgase; waltet ersteres vor, so erzeugt sich Kaliumsuboxyd und Stickgas; waltet letzteres vor, so bildet sich anfangs Kaliumhyperoxyd, welches dann unter weiterer Gas-Absorption in untersalpetrigsaures Kali übergeht. Natrium wirkt in der Hitze einer Lampe nicht ein. Gay-Lussac u. Thénard. — 8. Glühendes Eisen, Zink, Arsenik und Schwefelbaryum nehmen den Sauerstoff des Stickoxyds auf, $\frac{1}{2}$ Maafs Stickgas abscheidend. Davy, Gay-Lussac.

Brennender Schwefel verlischt im Salpetergase.

Verbindungen. a. Wasser absorbirt bei gewöhnlicher

Temperatur nach DAVY $^1/_{10}$, nach HENRY $^1/_{20}$, nach DALTON $^1/_{27}$ Maaſs Stickoxydgas.

b. Mit wässrigen Eisenoxydulsalzen, die gegen 6 Maaſse dieses Gases verschlucken und braune Flüssigkeiten erzeugen. — s. Eisenvitriol. — Auch die Zinnoxydulsalze absorbiren das Salpetergas.

C. *Untersalpetrige Säure.*

Acide pernitreux, Acide hyponitreux.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung Nr. 2. des Stickoxyds. — 2. Beim Zusammenbringen des Stickoxyds mit $^1/_4$ Maaſs oder weniger Sauerstoffgas; 1 Maaſs Sauerstoffgas kann höchstens 4 Maaſse Stickoxydgas verdichten, wenn letzteres bei Gegenwart von wässrigem Kali in groſsem Ueberschusse angewandt wird, wo sich untersalpetrigsaures Kali erzeugt. GAY-LUSSAC. vgl. auch THOMSON (*Phill. Ann.* 1, 321). — 3. Beim Zusammenbringen von Salzbasen mit salpetriger Säure. — 4. Beim Kochen des in Wasser gelösten salpetersauren Bleioxyds mit metallischem Blei, wo sich dieses auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, und ein untersalpetrigsaures Salz erzeugt. BERZELIUS. — 5. Unter gewissen Umständen beim Zusammenbringen von Salpeter- oder salpetriger Säure mit Salpetergas.

DULONG erhielt die untersalpetrige Säure, mit salpetriger gemischt, als er 1 Maaſs Sauerstoffgas mit etwas mehr, als 4 M. Stickoxydgas im trockenen Zustande durch eine, zur Beförderung der Mengung, mit Porcellanstücken gefüllte Röhre in eine gekrümmte bis zu — 20° erkältete Röhre leitete, in deren tieferem Theile sich die untersalpetrige Säure als eine dunkelgrüne Flüssigkeit sammelte, die sich flüchtiger zeigte, als die salpetrige Säure, und bei der Destillation eine gelbe, aus salpetriger Säure bestehende Flüssigkeit zurückliefs, daher die reine untersalpetrige Säure wahrscheinlich blau gefärbt ist.

	M.G.		Nach Gay-Luss. u. Dulong		Maaſs	Oder:	Maaſs
Stickstoff	1	14	36,8	Stickgas	1	Stickoxydgas	2
Sauerstoff	3	24	63,2	Sauerstoffg.	1,5	Sauerstoffgas	0,5
Untersalpetr. S.	1	38	100,0				

Verbindungen. a. Die untersalpetrige Säure scheint mit Wasser ohne Zersetzung verbindbar.

b. Mit Schwefelsäure und Wasser.

c. Mit den Salzbasen erzeugt sie die *untersalpetrigsauren Salze, Hyponitrites,* welche vorzüglich durch Zusammenbringen der Salzbasen mit Salpetergas, mit Salpetergas und wenig Sauerstoffgas, durch behutsames Erhitzen einiger salpetersaurer Salze und durch Kochen einiger derselben mit ihren Metallen erhalten werden. — Die untersalpetrigsauren Salze entwickeln bei höherer Temperatur Sauerstoffgas und Stickgas; sie verpuffen in der Hitze mit brennbaren Körpern; mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie Stickoxydgas, während die Flüssigkeit salpetrige und Salpeter-Säure enthält. Gay-Lussac. (Daher hielt Deimann [*Scher. J.* 7, 273] diese Salze für Verbindungen des Stickoxyds mit Salzbasen). Einige ziehen beim Erwärmen Sauerstoff an, und verwandeln sich dadurch in salpetersaure Salze. — Die einfach-untersalpetrigsauren Salze scheinen sämmtlich in Wasser löslich.

D. Salpetrige Säure.

Unvollkommene Salpetersäure, Acide nitreux.

Wird von Berzelius, sofern sie keine eigenthümliche Salze bildet, als ein Gemisch von untersalpetriger und Salpeter-Säure angesehen.

Bildung. 1. Bringt man bei der gewöhnlichen Temperatur Sauerstoffgas mit Stickoxydgas in irgend einem Verhältnisse, bei völliger Abhaltung von Wasser und Salzbasen, zusammen, so verbinden sich immer 2 Maafse Stickoxydgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas, um 1 Maafs salpetrigsauren Dampf zu erzeugen. Gay-Lussac. — 2. Chloroxydulgas bildet mit Stickoxydgas augenblicklich rothe Dämpfe. Davy. — 3. Chlorgas wirkt im trockenen Zustande nicht auf Stickoxydgas; ist jedoch Wasser zugegen, so nimmt es seinen Wasserstoff auf, während sich das Stickoxyd durch Aufnahme seines Sauerstoffs in salpetrige Säure verwandelt. — 4. Die salpetrige Säure erzeugt sich bei der Zersetzung des Stickoxyduls Nro. 1.,

des Stickoxyds Nro. 1. und bei den Zersetzungen der wässrigen Salpetersäure, und der salpetersauren Salze durch Licht, Elektricität, Hitze und viele desoxydirende Körper, und besonders beim Hindurchleiten von Salpetergas durch concentrirte wässrige Salpetersäure.

Darstellung. 1. Man leitet 1 Maafs Sauerstoffgas mit beinahe 2 Maafs Stickoxydgas im ganz trockenen Zustande zuerst durch eine mit Porcellanstücken gefüllte, dann durch eine bis zu — 20° erkältete gekrümmte Röhre, in welcher sich der salpetrigsaure Dampf unter Rücklassung von wenig Sauerstoffgas zu einer (von etwas untersalpetriger Säure?) grünlichen Flüssigkeit verdichtet, welche jedoch schon *beim* Umgiefsen gelb wird. DULONG. — Um diese Säure *in Dampfgestalt* zu erhalten, läfst man in einem trockenen, ausgepumpten Ballon 2 Maafse Stickoxydgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas zusammentreten. — 2. Man erhitzt ganz trocknes salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte, die mit einer erkälteten Vorlage in Verbindung steht, bis zur völligen Zersetzung. GAY-LUSSAC. — In der Vorlage sammelt sich die salpetrige Säure, während der übrige Sauerstoff durch eine in der Tubulatur der Vorlage befindliche Röhre entweicht. Nach DULONG ist die so erhaltene Säure wasserfrei, oder enthält höchstens 0,006 Wasser.

Eigenschaften. Tropfbare Flüssigkeit von 1,451 spec. Gewicht; bei — 20° farblos, bei — 10° fast farblos, bei 0 bis + 10° blafsgelb, bei + 15 bis 28° pomeranzengelb, um so dunkler, je wärmer. DULONG. Siedet bei + 26° GAY-LUSSAC; bei 28°, bei 0,76 Meter Luftdruck, DULONG. Bildet einen dunkelgelbrothen Dampf, den man früher für luftartig hielt, sofern er, mit andern Gasarten gemengt, der Verdichtung durch Erkältung widersteht. Riecht eigenthümlich süfs*lich* und scharf; schmeckt sauer; wirkt, eingeathmet, sehr *nach*theilig; röthet Lackmus; färbt thierische Stoffe gelb.

		M.G.		Dulong		Maafs	sp.G.	Oder:	Maafs	sp.G.
Stickstoff	1	14	30,4	29,96	Stickgas	1	0,9706	Stickoxydg.	2	2,0798
Sauerstoff	4	32	69,6	70,04	Sauerstoffgas	2	2,2186	Sauerstoffg.	1	1,1093
Salpetrige Säure	1	46	100,0	100,00	Salpetrigsaurer Dampf	1	3,1892		1	3,1891

Zersetzungen. 1. Glühende Kohle verbrennt im salpetrigsauren Dampf mit trüber rother Flamme. — Phosphor bedarf zu seiner Verbrennung in demselben einer stärkeren Hitze, als im Sauerstoffgas, und brennt darin mit großer Lebhaftigkeit. — Nach DULONG verbrennt darin auch stark erhitzter Schwefel, während er nach Andern in diesem Dampfe verlischt. — Iod läſst sich im salpetrigsauren Dampf ohne Oxydation verdampfen, DULONG. — 2. Kalium entzündet sich im salpetrigsauren Dampf bei der gewöhnlichen Temperatur und verbrennt mit rother Flamme; Natrium zersetzt denselben ohne Feuerentwicklung; Kupfer, Zinn und Quecksilber wirken bei der gewöhnlichen Temperatur langsam zersetzend auf den Dampf; leitet man jedoch denselben durch in einer Röhre glühendes Eisen oder Kupfer, so erhält man Stickgas und Metalloxyd. — 3. Aus wässriger Hydrothionsäure schlägt die salpetrige Säure schnell den Schwefel nieder; auch zersetzt sie mit Heftigkeit das wässrige Ammoniak.

4. Durch Wasser zersetzt sich die salpetrige Säure durch ungleiche Vertheilung ihres Sauerstoffs auf der einen Seite in Salpetersäure, auf der andern in untersalpetrige Säure und Stickoxyd, ohne Zweifel, sofern das Wasser keine oder schwache Affinität gegen die salpetrige Säure hat, dagegen groſse gegen die Salpetersäure. Je gröſser die Menge des Wassers, desto mehr Salpetersäure und Stickoxydgas und desto weniger untersalpetrige Säure erzeugen sich, und umgekehrt; bei kleineren Mengen von Wasser bleibt ein Theil der salpetrigen Säure unzersetzt, indem sie durch Verbindung mit der schon gebildeten Salpetersäure vor der weiteren Zersetzung durch die gegebene Menge von Wasser geschützt zu werden scheint. Fügt man zu vieler salpetriger Säure wenig Wasser, so wird sie nach DULONG, ohne Gas zu entwickeln, tief grün. (Nach DULONG rührt diese grüne Färbung von dem neben der Salpetersäure gebildeten und zum Theil absorbirtbleibenden Stickoxyd her; wahrscheinlicher von der gebildeten untersalpetrigen Säure, da diese blau ist). Fügt man zu einer gegebenen Menge Wasser die salpetrige Säure in

einzelnen Antheilen, so entwickeln die ersten Mengen am meisten Stickoxydgas, und das Wasser färbt sich erst gelb, dann grün, dann blau. Gay-Lussac. — 5. Die Alkalien wirken dem Wasser ähnlich, sofern auch sie keine oder schwache Affinität gegen die salpetrige Säure, und weit stärkere gegen die Salpetersäure besitzen. Concentrirtes wässeriges Kali erzeugt mit der salpetrigen Säure unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas salpetersaures und untersalpetrigsaures Kali. Gay-Lussac, Dulong. Leitet man salpetrigsauren Dampf bei gewöhnlicher Temperatur über reinen Baryt, so wird er langsam verschluckt; bei 200° wird der Baryt plötzlich glühend, schmilzt und ist ohne alle Gasentwicklung in salpeter- und untersalpetrig-sauren Baryt verwandelt. Dulong.

Verbindung. Mit wässriger Salpetersäure.

E. Salpetersäure.

Vollkommene Salpetersäure, Acide nitrique, Acidum nitricum.

Vorkommen. In Verbindung mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde auf der Oberfläche der Erde, wo organische Stoffe verwest sind, und in einigen Pflanzen.

Bildung. 1. Aus Stickstoff und Sauerstoff: a. Indem man durch ein über Wasser oder wässrigem Kali befindliches Gemenge von 3 Maafsen Stickgas auf 7 Maafse Sauerstoffgas mehrere Wochen lang den elektrischen Funken schlagen läfst. Cavendish. — b. Indem man in einem Gemenge aus Stickgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf Platindrath durch galvanische Elektricität zum Schmelzen bringt. Davy. — c. Indem man 14 Maafse Wasserstoffgas mit 1 M. Stickgas mengt, und durch die angemessene Menge von Sauerstoff verbrennt, wo das Wasserstoffgas eine zur Verbrennung des Stickstoffs hinreichende Hitze entwickelt. Berzelius. — d. Indem man Wasserdampf (mit Luft?) über glühenden Braunstein leitet. Davy. — e. Indem man Ammoniakgas über glühenden Braunstein leitet. Milner (*Crell. Ann.* 1795, 1, 554), Morveau (*Scher. J.* 9, 375), Vauquelin (*J. polytechn. Cah.* 2.

174); oder auch, wenn man Ammoniakgas mit Sauerstoffgas durch eine glühende Röhre treibt. — f. Indem man stickstoffhaltige organische Körper in Berührung mit salzfähigen Basen und Wasser der Luft aussetzt, wo der Stickstoff im Augenblicke, wo er sich aus seiner organischen Verbindung losmacht und Gasgestalt annehmen will, durch die prädisponirende Affinität der Salzbasis und des Wassers zu der Salpetersäure veranlaſst, sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt. — Beim Hindurchleiten eines Gemenges von Sauerstoffgas und Stickgas durch eine glühende Röhre erzeugt sich keine Salpetersäure; deſsgleichen nicht, nach LAROCHE (*Schw.* 1, 123 u. 172), wenn man ein Gemenge aus 2 Maaſs Stickgas auf 5 M. Sauerstoffgas in einer mit wässrigem Kali und mit Quecksilber gesperrten Röhre 540 Meter tief unter das Meer taucht, wo die Gase einen Druck von 50 Atmosphären auszuhalten haben.

2. Aus Stickoxydul, durch dessen Zersetzung Nro. 1., bei Gegenwart von Wasser.

3. Aus Stickoxydgas. a. Durch dessen Zersetzung Nro. 1. bei Gegenwart von Wasser. b. Beim Zusammenbringen mit Sauerstoffgas bildet das Salpetergas nur dann Salpetersäure, und nicht salpetrige, wenn Wasser oder eine Salzbasis vorhanden ist, und wenn das Sauerstoffgas vorwaltet; hierbei nehmen 2 Maaſs Stickoxydgas 1,5 M. Sauerstoffgas auf, fast immer aber erzeugt sich zugleich etwas salpetrige Säure.

4. Aus salpetriger Säure, welche a. durch Zersetzung Nro. 4. und 5., und b. beim Zusammenbringen mit Sauerstoffgas und Wasser Salpetersäure bildet.

Die Salpetersäure ist noch nicht in reiner Gestalt bekannt.

	M.G.			Lavoisier	Cavendish	Berzelius	Davy
Stickstoff	1	14	25,9	20	25	26	29,5
Sauerstoff	5	40	74,1	80	75	74	70,5
Salpetersäure	1	54	100,0	100	100	100	100,0

	Maaſs	Oder:	Maaſs
Stickgas	1,0	Stickoxydgas	2,0
Sauerstoffgas	2,5	Sauerstoffgas	1,5

Verbindungen. *a. Wässrige Salpetersäure.*

In concentrirter Gestalt: *Salpetergeist, Spiritus nitri acidus;* in verdünnterer: *doppeltes und einfaches Scheidewasser, Aqua fortis.*

Darstellung. 10 gereinigter Salpeter werden in einer Retorte mit 9 Vitriolöl (welches man durch eine mit einem Trichter versehene Röhre so eingiefst, dafs der Hals der Retorte nicht damit verunreinigt wird) übergossen, und allmälig erhitzt, bis der Rückstand ruhig fliefst; es wird eine neue Vorlage vorgelegt, so wie das Uebergehende nicht mehr die salpetersaure Silberauflösung trübt (chlorfrei ist). — Im Grofsen bedient man sich statt des Vitriolöls bisweilen des gebrannten Vitriols, oder des Thones. — Wäre die Vorlage nicht gewechselt worden, so enthält die Salpetersäure Chlor; auch kann sie durch Ueberspritzen oder Verunreinigung des Retortenhalses beim Eingiefsen der Schwefelsäure mit dieser verunreinigt seyn. Die Salzsäure wird durch Hinzutröpfeln von salpetersaurem Silber, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, hinweggeschafft; die Schwefelsäure auf dieselbe Weise durch salpetersauren Baryt. Die vom Bodensatze abgegossene Flüssigkeit wird von Neuem destillirt. Oder man destillirt die Salzsäure- und Schwefelsäure-haltende Salpetersäure mit wenig Salpeter, wo zuerst Chlor übergeht, dann reine in einer frischen Vorlage zu sammelnde Salpetersäure. — Von salpetriger Säure befreit man die Salpetersäure entweder durch Erhitzen, oder indem man sie in weiten offenen Flaschen längere Zeit mit Luft in Berührung läfst.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Das spec. Gewicht nimmt mit dem Wassergehalte ab. Höchstes spec. Gewicht nach Proust 1,62, nach Kirwan 1,554, nach Davy 1,55, nach Thénard 1,513. — Die Säure gefriert um so schwieriger, je weniger sie Wasser enthält. Säure von 1,30 spec. Gew. gefriert schon bei — 19° Dalton, stärkere gefriert erst bei — 54° zu einer butterartigen Masse. Fourcroy u. Vauquelin. Die stärkste Säure siedet unter dem Siedpunct des Wassers, und wird durch Kochen schwächer, indem stärkere Säure entweicht; schwächere Säure siedet über dem Siedpunct des Wassers, und wird durch Kochen stärker, indem schwächere Säure entweicht. Säure von 1,42 spec. Gewicht wird nach Dalton durch Kochen weder stärker noch schwächer, und ihr Siedpunct liegt am höchsten, bei 120 bis 122°; es scheint also bei diesem Verhältnisse die wechselseitige Verdichtung von Wasser und Salpetersäure am stärksten zu seyn. Die bei 120° siedende Säure enthält 5 M.G. Wasser gegen 1 M.G.

Säure, so dafs also der Sauerstoffgehalt der Säure dem des Wassers gleich ist.

Die wässrige Salpetersäure hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch, sehr sauren Geschmack, färbt Lackmus roth, wirkt sehr ätzend und zerstörend auf organische Stoffe und färbt die stickstoffhaltigen gelb. Die concentrirte Säure zieht aus der Luft Wasser an, jedoch weniger begierig, als Schwefelsäure. Säure von 1,526 spec. Gewicht erhitzt sich mit Schnee, Säure von 1,420 spec. Gew. bringt damit Erkältung hervor, erhitzt sich aber noch mit Wasser. Die concentrirteste Säure von 1,55 spec. Gew. enthält nach Davy gleiche M.Gewichte Salpetersäure und Wasser, also 0,15 bis 0,16 Wasser.

Gehalt der wässrigen Salpetersäure an reiner Salpetersäure.

Nach Kirwan u. Dalton.

Spec. Gew.	Säure-procente.	Sied-punct.
1,62	82,7	38°?
1,54	72,5	80?
1,50	68	99
1,45	58,4	115
1,42	54,4	120
1,40	51,2	119
1,35	44,3	117
1,30	37,4	113
1,26	32,3	111
1,22	28,5	109
1,20	25,4	108
1,18	23	106
1,17	21	105
1,16	19,3	104,5
1,15	17,8	104
1,14	16,6	104

Nach Ure, im Auszug (*Schw.* 35, 446).

Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.
1,5000	79,700	1,2887	39,053
1,4940	77,303	1,2705	36,662
1,4850	74,918	1,2523	34,271
1,4760	72,527	1,2341	31,880
1,4670	70,136	1,2148	29,489
1,4570	67,745	1,1958	27,098
1,4460	65,354	1,1770	24,707
1,4346	62,936	1,1587	22,316
1,4228	60,572	1,1403	19,925
1,4107	58,181	1,1227	17,534
1,3978	55,790	1,1051	15,153
1,3833	53,399	1,0878	12,752
1,3681	51,063	1,0708	10,361
1,3529	48,617	1,0540	7,970
1,3376	46,226	1,0375	5,579
1,3216	43,833	1,0212	3,188
1,3056	41,444	1,0053	0,797

Zersetzungen der wässerigen Salpetersäure.

1. a. Durch eine weifsglühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt sie in Sauerstoffgas und Stickgas. — b. Glüht die Porcellanröhre nur schwach, so zersetzt sich die Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Dieselbe Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht bei einer Säure von wenigstens 1,4 spec. Gew., welche unter Entwicklung von Sauer-

stoffgas eine gelbe Farbe annimmt. SCHEELE, GAY-LUSSAC. — c. Mischt man eine schwächere Säure mit Vitriolöl, so zeigt sie ebenfalls Zersetzung durch das Sonnenlicht, GAY-LUSSAC; erhitzt man gelinde eine mit 4 Vitriolöl gemischte Salpetersäure, so entwickelt sie sich als Sauerstoffgas und salpetrige Säure, verdünnte Schwefelsäure lassend. THÉNARD. Die Schwefelsäure bemächtigt sich demnach des Wassers, dessen Affinität zu der Salpetersäure vorzüglich ihre Bestandtheile vereinigt hielt.

2. a. Wasserstoffgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Salpetersäure; mit ihren Dämpfen durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, veranlafst es heftige Verpuffung und Abscheidung von Stickgas. FOURCROY. — b. Diamant oxydirt sich nicht in der siedenden Salpetersäure. — c. Mit Boron zersetzt sich die schwach erwärmte Salpetersäure in Boraxsäure, Stickoxydgas und Stickgas. — d. Mit Phosphor bildet die Salpetersäure Phosphorsäure, Stickoxydgas und Stickgas; dieses erfolgt bei concentrirter Säure bei gewöhnlicher Temperatur unter starker, zuletzt bis zur heftigen Entzündung gehender Erhitzung; bei verdünnter blofs in der Wärme; mit concentrirter Salpetersäure befeuchtetes Papier, mit plattgedrücktem Phosphor geschlagen, bewirkt Knall. BRUGNATELLI. Die rothe Phosphorsubstanz oxydirt sich schneller, als der Phosphor; auch die phosphorige Säure wird durch Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung in Phosphorsäure verwandelt. — e. Der Schwefel wird rasch und unter Wärmeentwicklung durch concentrirte Salpetersäure, sehr langsam durch verdünnte, in Schwefelsäure verwandelt. Die concentrirte Salpetersäure, mit hydrothionsaurem Gase in Berührung, oxydirt den Wasserstoff und einen Theil des Schwefels, während der andere gefällt wird; dagegen zersetzt die reine Salpetersäure nicht die wässrige Hydrothionsäure, sie müfste dann salpetrige Säure enthalten. A. VOGEL. — f. Selen wird durch gelinde erwärmte Salpetersäure in Selensäure verwandelt. — g. Iod wird nicht durch dieselbe oxydirt, dagegen der Wasserstoff der Hydriodsäure. — h. Wässerige Salzsäure zersetzt sich mit Salpetersäure in

Chlor, Wasser und salpetrige Säure. s. Salpetersalzsäure. — i. Die Salpetersäure absorbirt das Salpetergas desto reichlicher, je wasserfreier sie ist, und scheint dabei durch Abtreten von Sauerstoff an dasselbe zu salpetriger und untersalpetriger Säure zurückgeführt zu werden. Salpetersäure von 1,115 spec. Gewicht absorbirt wenig, und färbt sich nicht; Säure von 1,32 spec. Gewicht wird grün; Säure von 1,41 wird orange, und Säure von 1,5 wird dunkelrothgelb; letztere Säure entwickelt jetzt beim Erhitzen am meisten salpetrige Säure. Thénard. Nach Priestley wird die Salpetersäure durch Aufnahme von Stickoxydgas erst gelb, dann orange, dann olivengrün, dann hellgrün und zuletzt grünblau; dabei nimmt der Umfang und die Flüchtigkeit der Säure beträchtlich zu, und sie entwickelt einen dicken rothen Dampf. Sollte die grüne Färbung nicht immer auf untersalpetrige Säure hindeuten, so wie die rothgelbe auf salpetrige? *) — k. Auch mit Ammoniak zersetzt sich die Salpetersäure in der Hitze.

3. Die Salpetersäure oxydirt die meisten Metalle, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in der Siedhitze, und der unzersetzt bleibende Theil derselben vereinigt sich meistens mit dem gebildeten Metalloxyde. Sie verwandelt sich durch den Verlust von Sauerstoff theils in salpetrige Säure, theils in Stickoxyd und Stickoxydul, theils in Stickstoff. Die Desoxydation ist um so vollständiger, je gröfser die Affinität des Metalls zum Sauerstoff, je höher die Temperatur und je concentrirter die Säure. Einige Metalle, wie Zinn, Kupfer, Silber, bleiben in höchst concentrirter Salpetersäure unverändert, werden aber beim Hinzufügen von Wasser augenblicklich oxydirt. Woodhouse. In manchen Fällen tritt auch das Wasser seinen Sauerstoff an das Metall ab, und der

*) Die Ueberführung der Salpetersäure in salpetrige durch Hindurchleiten von Stickoxydgas, und das Zerfallen der salpetrigen Säure durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxydgas vermochte Priestley, Berthollet, Davy und Thomson, die salpetrige Säure nicht für eine unmittelbare Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff, sondern für eine Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxyd zu erklären.

Wasserstoff desselben vereint sich dann mit dem Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak, welches von noch unzersetzter Salpetersäure aufgenommen wird. Diese Oxydation der Metalle erfolgt unter lebhafter Wärmeentwicklung, durch welche der anfangs vielleicht langsam erfolgende Oxydationsprocefs immer rascher gemacht wird. Findet die Einwirkung unter der Glühhitze statt, so verbindet sich meistens das gebildete Metalloxyd mit der unzersetzt gebliebenen Salpetersäure zu einem salpetersauren Salze. — Salpetersäuredampf, durch glühendes Eisen, Zinn u. s. w. geleitet, wird zu Stickgas. Concentrirte Salpetersäure, auf erhitzte Eisenfeile, oder auf schmelzendes Wismuth, Zink oder Zinn gegossen, bewirkt Entzündung. Proust. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die *Salpetersäure* mit Zinn unter heftiger Erhitzung in Zinnoxyd, *Stick-Oxyd-* und -Oxydul-Gas, Stickgas und Ammoniak; bringt man 1 Zinn in 16 Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so entwickelt sich, weil hier die Temperatur wegen des grofsen Säureüberschusses nicht über 33° geht, reines Stickoxydulgas, doch nicht viel; bei einem kleineren Verhältnisse der Säure, wobei die Erhitzung bis zu 44° geht, ist demselben Stickoxydgas beigemengt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, mit der 1- bis 3fachen Wassermenge verdünnt, entwickelt mit Zink reines Stickoxydulgas; nicht verdünnt, liefert sie Stickoxydulgas, dem sich im Verhältnifs, als die Erhitzung zunimmt, immer mehr Stickoxydgas beimengt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, mit der 3fachen Wassermenge verdünnt, wirkt auf das Eisen in der Kälte nicht ein; bei 2facher Verdünnung entwickelt sie anfangs Stickoxydulgas mit wenig Stickoxydgas, am Ende blofs letzteres, Pleischl. Mit Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber entwickelt die Salpetersäure unter schwächerer Erhitzung blofs Stickoxydgas, dem bei zu heftiger Einwirkung Stickgas beigemengt ist. — Die Salpetersäure oxydirt bei keiner Temperatur Gold, Platin, Rhodium und Iridium, und, wenigstens in der Siedhitze, auch nicht Titan und Tantal.

4. Die meisten organischen Verbindungen erhitzen sich heftig mit der concentrirten Salpetersäure, oft bis zum Entzünden, so die Oele, Weingeist, Kohle. Die Salpetersäure wird hierbei in Salpetergas, auch oft in Stickgas verwandelt.

Die Salpetersäure verbindet sich ferner: b. Mit Wasserstoffhyperoxyd und Wasser. *S.* 241 und *Ann. Chim. Phys.* 8, 306 u. 9, 94. — c. Mit Iod und Wasser. — d. Mit Salzsäure und Wasser. — e. Mit salpetriger Säure und Wasser.

f. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie die *salpetersauren Salze*, die *Salpeter im Allgemeinen, Nitrates.* Man erhält diese theils durch Aussetzen stickstoffhaltiger organischer Körper, mit einer stärkern salzfähigen Basis gemengt, an die Luft; theils durch unmittelbare Verbindung der Salpetersäure mit der Basis, oder dem sich auf Kosten der Säure oxydirenden Metalle. — Die salpetersauren Salze haben meistens einen kühlenden Geschmack. — In der Glühhitze werden alle salpetersaure Salze zersetzt; einige salpetersaure Metalloxyde geben anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas, und verwandeln sich dadurch in untersalpetrigsaure Salze; dann Sauerstoffgas mit Stickgas gemengt (Kali); andere, welche die Salpetersäure minder fest halten, geben Sauerstoffgas und salpetrige Säure (Bleioxyd); noch andere verlieren noch leichter, zugleich mit dem Wasser, die Salpetersäure in unzersetzter Gestalt (Alaunerde). Die Basis bleibt theils unverändert (Bleioxyd), theils noch mehr oxydirt (Manganoxydul), theils zu Metall reducirt (Silber) zurück. — Das salpetersaure Ammoniak zeigt noch ein besonderes Verhalten. — Brennbare nichtmetallische und metallische Körper zersetzen die salpetersauren Salze gewöhnlich erst in der Glühhitze, unter lebhafter, oft mit Explosion verbundener Feuerentwicklung, sofern sich der Stickstoff der Salpetersäure in Gasgestalt entwickelt, und durch die beim Uebertreten des Sauerstoffs von der Salpetersäure auf den brennbaren Körper entbundene Hitze einen hohen Grad von Elasticität erhält. Kohle, Boron, Phosphor, Schwefel, Eisen, Zink, Zinn u. s. w. Der durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirte Körper vereinigt sich oft, wenigstens zum Theil, mit der zurückbleibenden Salzbasis. — Phosphor verpufft mit einigen salpetersauren Salzen schon durch den Schlag; Zinn zersetzt einige schon in der Kälte.

Die salpetersauren Salze werden in der Kälte durch die Schwefelsäure, bei wenig erhöhter Temperatur durch die Phosphorsäure, Arseniksäure und Flufssäure, in der Glühhitze auch durch die Boraxsäure und oft auch durch die Kie-

selerde zersetzt, welche sich der Salzbasen bemächtigen. Ein mit Kupferfeile gemengtes salpetersaures Salz entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Salpetergas. Ueberschüssige Salzsäure zersetzt die salpetersauren Salze in der Kälte unter Bildung von salzsaurem Salz, Chlor und salpetriger Säure. Sie ertheilen daher der Salzsäure das Vermögen, Gold aufzulösen. — Die salpetersauren Salze sind, mit Ausnahme der basischen, sämmtlich in Wasser auflöslich.

g. Mit einigen organischen Körpern zu künstlichem Bitterstoff, Gerbstoff u. s. w., wenn anders diese Verbindungen nicht salpetrigsaure sind.

Anhang.

Atmosphärische Luft.

Da die gemeine Luft nach dem *S.* 19 aufgestellten Grundsatze nur als ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas, und nicht als eine chemische Verbindung der beiden Stoffe angesehen werden kann, so macht sie mehr einen Gegenstand der Atmosphärologie und der analytischen Chemie (sofern Gemenge elastischer Flüssigkeiten nur durch chemische Mittel getrennt werden können), als der reinen Chemie aus.

Eigenschaften. Farblos. Spec. Gew., das des Wassers = 1 gesetzt, bei 15,5° und bei 30 Zoll engl. äufserem Druck = 0,001208; sie ist also 816mal so leicht, als das Wasser, und 100 Würfelzoll derselben wiegen bei 15,5° und bei 30 Zoll engl. Barometer, 30,5 Gran engl. Shuckburgh; 1 Liter wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,2991 Gramm, oder 1 Cubikdecimeter (welcher 1000 Gramm Wasser fafst) hält bei 0° und 0,76 Meter äufserem Druck 1,2991 Gramm. Biot u. Arago. vgl. *S.* 138. — Geschmack- und geruchlos; zum Athmen tauglich; das Verbrennen der Körper unterhaltend.

Gemengtheile. Die Luft ist ein Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas, kohlensaurem Gas und Wasserdampf, wozu noch viele zufällige, örtliche Verunreinigungen kommen, z. B. über Sümpfen Sumpfluft; — über Schwefelquellen hydrothionsaures Gas; — über dem Meere und in seiner Nachbarschaft, wenn es längere Zeit nicht geregnet hat, 1) Salzsäure, entweder in freiem Zustande, oder an eine Basis, wie Natron, Kalk oder Bittererde, gebunden (vgl. A. Vogel, *Gilb.* 66, 97; 72, 278, und v. Driessen, *Schw.* 36, 139), und 2) eine die Silberauflösung bei Einwirkung des Lichts röthende, wahrscheinlich organische Materie (vgl. Hermbstädt, *Schw.* 32, 281, Krüger, *Schw.* 35, 379, Pfaff, *Schw.* 35, 396, A.

Vogel, *Gilb.* 72, 282 u. 336); — über gesunden und kranken und über verwesenden organischen Körpern verschiedene Ausdünstungen, organische Dämpfe, die sich zum Theil als Ansteckungsstoffe verhalten. Nach Stark (*Thoms. Ann.* 3, 140) soll das Regenwasser, wenn einige Wochen lang kein Gewitter gewesen ist, Kalk, in überschüssiger Kohlensäure gelöst, enthalten, und Zimmermann (*Kastn. Arch.* 1, 257) will im Regenwasser neben Kohlensäure, Salzsäure und der, die Silberlösung röthenden, von ihm *Pyrrhin* genannten, organischen Materie, auch Kali, Kalk, Bittererde, Eisen, Mangan und zuweilen Nickel gefunden haben. Wasserstoffgas vermochten v. Humboldt u. Gay-Lussac nicht in der Luft zu finden; auf keinen Fall kann es nach ihnen über 0,003 betragen.

Das Verhältnifs des Stickgases zum Sauerstoffgas beträgt, wenn man die geringe Menge der übrigen Gemengtheile übersieht, in der gemeinen Luft dem Maafse nach 79 : 21, dem Gewichte nach 76,7 : 23,3. Dieses Verhältnifs scheint fast unveränderlich zu seyn, da es sich bis jetzt in allen Jahren, in allen Jahrszeiten, bei allen Winden, bei allen Witterungen, in allen Gegenden der Erde, in allen Höhen der Luft gleich gezeigt hat, bis auf geringe, zwischen 80 und 78 Maafs Stickgas gegen 20 bis 22 M. Sauerstoffgas schwankende Abweichungen, die zum Theil in Beobachtungsfehlern liegen möchten. — Berthollet (*Gilb.* 5, 349) fand in Kairo und in Paris in 100 Maafsen Luft beinahe 22 M. Sauerstoffgas; — Saussure in Genf (*Gilb.* 1, 508) 21 bis 22 Maafs; — de Marty (*Gilb.* 19, 389) in Katalonien bei jedem Winde, Wetter, Barometerstand und bei jeder Jahrszeit, auch bei Morästen und Sümpfen, und an Orten, wo sich mehrere Menschen aufhalten, 21 bis nicht ganz 22 Maafs; — Davy (*Gilb.* 19, 394) zu Bristol und andern Orten Englands, auch auf dem Meere an der Westküste Englands bei Westwind, so wie in Luft, welche von der Küste von Guinea her geschickt worden war, 21 Maafs; — Berger (*Gilb.* 19, 412) auf dem Jura, auf den Gebirgen und in den Thälern Savoyens, auf den dortigen Gletschern und im Walliser Thal 20,3 bis 21,65 Maafs; — Configliachi (*Schw.* 1, 144) auf dem Simplon, Mont Cenis und andern Bergen der Alpen 21, über sumpfigen Wiesen 21, über Reisfeldern 20,8, in verschlossenen Orten 20,3 Maafs; — Gay-Lussac u. v. Humboldt in Paris bei jeder Witterung und Jahrszeit 20,9 bis 21,1 Maafs; — Gay-Lussac (*Gilb.* 20, 33) 6636 Meter über der Oberfläche der Erde, so wie in Paris selbst 21,49 Maafs; — A. Vogel u. Krüger (*Gilb.* 66, 94) über der Ostsee 20,59 Maafs; — Hermbstädt (*Schw.* 32, 281) im April am Ufer der Ostsee 20,5 Fufs über der See 21,5, und 16 Fufs über ihr 20,5 M. Sauerstoffgas (woraus er schliefst, dafs das Meerwasser Sauerstoffgas entwickelt); — Dalton (*Phill. Ann.* 10, 304) in England gewöhnlich 20,7 bis 20,8, seltener 21, und am 8. Januar

1825, bei 30,9 Zoll engl. Barometer und Nordostwind, als Höchstes, 21,15 Maafs; — Bischof endlich fand (*Schw.* 39, 285) in einem Steinkohlenbergwerk an der Ruhr 22,93 Maafs Sauerstoffgas, während die Luft aufserhalb desselben blofs 21,35 M. enthielt. — Dieses Verhältnifs des Sauerstoffgases zum Stickgas stellt sich auch in Zimmern und andern nicht genau vor dem Luftzutritt verwahrten Räumen schnell wieder her, in welchen durch Athmungs- und Verbrennungsprocesse das Sauerstoffgas vermindert wird. So enthielt die Luft des Theatre françois in Paris während des Schauspiels nach Gay-Lussac u. v. Humboldt statt 21 Maafs Sauerstoffgas noch 20,2 Maafs, und trübte nur wenig das Kalkwasser.

In veränderlicherem Verhältnisse ist das kohlensaure Gas der Luft beigemengt, welches zwar auch auf dem Montblanc nicht fehlt, Saussure, auch in der 650 Toisen über Paris gesammelten Luft eben so reichlich enthalten seyn soll, wie in der Luft von Paris, Beauvais; jedoch über der Ostsee bei Doberan und der Nordsee bei Dieppe fast ganz fehlt, während die Landluft dasselbe enthält, A. Vogel (*Gilb.* 66, 95; 72, 279); dessen Menge aufserdem nach Saussure (*Ann. Chim. Phys.* 2, 199; 3, 170) je nach der Jahrszeit variirt, sofern die Luft auf einer Wiese im August 0,000713, im Januar 0,000479 und im November bei regnigem stürmischen Wetter, als Minimum, 0,000425 Maafse kohlensaures Gas enthält. Dalton bestimmt den Gehalt der Kohlensäure auf 0,001; Configliachi höchstens auf 0,008; und Humboldt, wohl zu reichlich, auf 0,005 bis 0,018 der Luft dem Umfange nach.

Am meisten veränderlich ist der Gehalt der Luft an Wasserdampf, welcher reichlicher bei Süd- und Westwind, im Sommer und bei heifsem Wetter in der Luft enthalten ist, als bei Nord- und Ostwind, im Winter und bei kaltem Wetter.

Der *Wassergehalt* der Luft wird durchs Hygrometer (vgl. *S.* 145 u. 147) bestimmt, durch die *S.* 233 genannten Körper entfernt.

Der *Kohlensäuregehalt* der Luft wird minder genau durch die Luftverminderung beim Zusammenbringen mit einer Basis, wie mit wässrigem Kali oder Kalkwasser, bestimmt, z. B. in v. Humboldt's *Anthrakometer* (*Gilb.* 3, 77); genauer, indem man einen Ballon, in dem sich ein wenig Barytwasser befindet, vielmals auspumpt und wieder mit neuer Luft füllt, nach jedesmaligem Füllen schüttelt, und den erhaltenen kohlensauren Baryt dem Gewichte nach bestimmt.

Der *Sauerstoffgehalt* und damit auch der *Stickstoffgehalt* der Luft wird durch die sogenannten *Eudiometer, Luftgütemesser, Sauerstoffmesser* bestimmt, in denen man nämlich oxygenirbare Körper mit einer bestimmten Luftmenge zusammenbringt, und die durch die Absorption des Sauerstoffgases bewirkte Verminderung ihres Umfangs bemerkt. Die vorzüglichsten Eudiometer sind:

1. Das *Voltaische Eudiometer*. (VOLTA. *Brugn. Ann. di Chimica*, 1, 171; 2, 161; 3, 36. — HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC. *A. Gehl.* 5, 45; auch *Gilb.* 20, 38. — A. BERTHOLLET. *Gilb.* 34, 452). Die mit überschüssigem Wasserstoffgas gemengte Luft wird in der Verpuffungsröhre durch den elektrischen Funken detonirt. Das Sauerstoffgas beträgt $^1/_3$ vom verschwundenen Luftumfang. — Auch kann man die Verbindung durch schwammiges Platin bewirken. (DÖBEREINER. *Gilb.* 74, 272. — PLEISCHL. *Schw.* 39, 150 u. 204. — TURNER. *Pogg.* 2, 210).

2. Das *Achard'sche*, das *Berthollet'sche* (*Scher. J.* 4, 588) und das *Parrot'sche* (PARROT. *Gilb.* 10, 198. — BÖCKMANN. *Gilb.* 11, 67) *Eudiometer*, wo das Sauerstoffgas durch langsam verbrennenden Phosphor entzogen wird. Der verschwundene Luftraum zeigt die Menge des absorbirten Sauerstoffgases an, wozu nach BERTHOLLET noch $^1/_{40}$ vom übrigbleibenden Stickgas gerechnet werden muſs, da sich nach ihm das Stickgas durch Aufnahme von Phosphordampf um so viel ausdehnt.

3. Das *Reboul'sche* (*Ann. Chim.* 13, 38) und das *Seguin'sche* (*Ann. Chim.* 9, 293; auch *Crell Ann.* 1794, 2, 453) *Eudiometer*, in welchem das Sauerstoffgas durch rasch verbrennenden Phosphor entzogen wird; die Gefäſse werden leicht zersprengt, wenn man nicht die Luft nur allmälig zu dem in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre befindlichen erhitzten Phosphor treten läſst.

4. Das *Scheele'sche* (*über Luft und Feuer* 64) und das *de Marty'sche* (*Scher. J.* 8, 63; auch *Gilb.* 19, 389; ferner *N. Gehl.* 4, 146; auch *Gilb.* 28, 422) *Eudiometer*. (vgl. auch v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC. *Gilb.* 20, 42 und HOPE. *Gilb.* 19, 385). Das Sauerstoffgas wird durch $^1/_4$stündiges Schütteln mit einer Auflösung von Schwefelkalium oder Schwefelcalcium entzogen: die Flüssigkeit muſs kalt bereitet, oder zuvor mit Stickgas durch Schütteln mit demselben gesättigt seyn, weil sie sonst auch hiervon einen Theil verschlucken würde. Die Verminderung des Volumens giebt genau die Sauerstoffmenge an.

5. Das *Fontana'sche Eudiometer*. Von PRIESTLEY entdeckt, vorzüglich von FONTANA (*Descrizione ed usi di alcuni strumenti per misurare la salubrità dell'aria. Firenze* 1770), INGENHOUSS (*Crell chem. J.* 1, 215), LAVOISIER (*Crell Ann.* 1788, 2, 426), CAVENDISH (*An account of a new eudiometer. Lond.* 1783; auch *Phil. Transact.* 1783), HUMBOLDT (*Versuch einer Zerlegung des Luftkreises;* ferner *Scher. J.* 1, 263; 2, 88 u. 146), DALTON (*Gilb.* 27, 369) und GAY-LUSSAC (*N. Gehl.* 9, 455; auch *Gilb.* 36, 37) verbessert. Das Sauerstoffgas wird der Luft durch hinzugelassenes Salpetergas entzogen; da sich jedoch 200 Maaſs desselben mit wenigstens 50 und mit höchstens 150 Maaſs Sauerstoffgas vereinigen können, um bald mehr untersalpetrige, bald mehr salpetrige, bald mehr Salpetersäure zu bilden, je nach dem Ver-

hältnisse der beiden Gasarten, je nach dem mehr oder weniger schnellen Uebertreten der einen Gasart in die andere, je nach der Oberfläche des Wassers, dem Schütteln oder nicht Schütteln des Gemenges, je nachdem die Luft oder das Stickoxydgas zuerst in die Röhre gebracht wird u. s. w., so bleibt dieses Eudiometer aller Verbesserungen ungeachtet das unsicherste. Von dem verschwundenen Luftraume ist auf Rechnung des Sauerstoffgases zu schreiben: nach SCHERER $^1/_5$, nach INGENHOUSS $^{10}/_{45}$, nach GAY-LUSSAC, wofern man ein weites Mischungsgefäfs anwendet, und nicht schüttelt, $^1/_4$, nach HUMBOLDT $^{10}/_{36}$, nach LAVOISIER $^{100}/_{272}$ bis $^{100}/_{383}$, nach PRIESTLEY $^{100}/_{279}$, nach HILDEBRANDT $^1/_3$, und nach DALTON $^{1000}/_{2714}$ bis $^{1000}/_{4428}$.

6. Das *Davy'sche Eudiometer* (*Gilb.* 19, 394). Mit Salpetergas gesättigte Eisenvitriolauflösung dient hier zur Absorption des Sauerstoffgases. Am Ende des Processes tritt leicht etwas Salpetergas aus, welches durch Eisenvitriolauflösung wieder hinweggeschafft wird.

Die Eudiometer 1, 2 und 4 sind die sichersten.

Stickstoff und Wasserstoff.

A. Stickwasserstoff der olivenfarbenen Substanzen.

Die Verbindung von 1 M.G. Stickstoff mit 1 bis 2 M.G. Wasserstoff ist bis jetzt noch nicht für sich dargestellt, sondern man kennt sie nur in Vereinigung mit Kalium und Natrium, mit denen sie die sogenannten *schmelzbaren olivenfarbigen Substanzen* bildet.

B. Ammoniak.

Ammonium, flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugensalz, Ammoniaque, Ammonium, Ammoniacum; — als Gas: *Ammoniakgas, alkalische Luft, urinose Luft, Gas ammoniaque, Gas ammonium.* — Findet sich, mit Säuren verbunden, im Salmiak der Vulkane; im Seewasser, MARCET; im Harn; in den durch Fäulnifs stickstoffhaltender organischer Körper gebildeten Ammoniaksalzen; vielleicht auch in der Luft, da nach SAUSSURE (*A. Gehl.* 4, 691) schwefelsaure Alaunerde an der Luft allmälig zu Alaun wird.

Bildung. 1. Beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas erzeugt sich salpetersaures Ammoniak. THEOD. SAUSSURE. — 2. Beim Zusammenbringen von feuchter Eisenfeile mit Stickgas erhält man Ammoniak. AUSTIN. — HALL (*Ann. Chim.*

Phys. 11, 42) miſslang dieses; vielleicht wandte AUSTIN etwas Erwärmung an, wo das Eisen eher das Wasser zu zersetzen vermag. — 3. Feuchtes Salpetergas, über glühende Eisenfeile geleitet, giebt Ammoniak. MILNER (*Crell Ann.* 1795, 1, 554). — 4. Salpetergas, durch feuchte Eisen- und Zinn-Feile, durch Hydrothionsäure, durch feuchte hydrothionsaure und hydrothionigsaure Alkalien zersetzt, liefert Ammoniak. PRIESTLEY, AUSTIN, DAVY. — 5. Bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Zinn bildet sich salpetersaures Ammoniak. s. *S.* 439. — FABRONI erhielt auch efflorescirtes kohlensaures Ammoniak, als er ein Gemenge von Eisenfeile und sehr verdünnter Salpetersäure über Nacht in einem Gefäſse lieſs. (*Scher. J.* 8, 323; auch *Gilb.* 5, 359). — 6. Beim Erhitzen des Salpeters mit Gummi, VAUQUELIN, oder mit $^5/_8$ Weinstein, PAGENSTECHER, erzeugt sich Ammoniak. — 7. Cyan, Cyansäure, Blausäure und Schwefelblausäure liefern bei mehreren Zersetzungen Ammoniak. — Hierauf beruht auch die von DAVY und DÖBEREINER beobachtete Ammoniakentwicklung beim heiſsen Zusammenbringen einer stickstoffhaltigen, mit Kali geglühten, Kohle mit Wasser. — 8. Stickstoffhaltige organische Verbindungen erzeugen sowohl beim Faulen, als bei starker Erhitzung, vorzüglich bei abgehaltenem Luftzutritt, Ammoniak.

Auch beim Erhitzen des Kalihydrats oder anderer gewässerter fixer Alkalien mit Zucker und andern stickstofffreien organischen Verbindungen, oder mit Zink, Zinn, Blei, Arsenik oder Kalium erzeugt sich, selbst wenn man, um alles Stickgas abzuhalten, den Versuch im Wasserstoffgas vornimmt, etwas Ammoniak. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 19, 16; auch *Schw.* 44, 341; auch *Pogg.* 3, 455; auch *Kastn. Arch.* 5, 442). Diese Erscheinung erklärt BISCHOF (*Schw.* 45, 204) aus der Schwierigkeit, Wasserstoffgas zu erhalten, welches frei von Stickgas ist; dieses Stickgas vereinigt sich nach ihm mit dem Wasserstoff, der aus dem Kalihydrat, dem Zucker u. s. w. durch das Zink oder andere Metalle entwickelt wird, zu Ammoniak.

1 Maaſs Stickgas, mit 3 Maaſsen Wasserstoffgas gemengt, verbindet sich damit weder durch Erhitzen zu Ammoniak, noch auch durch starke Compression, da dieses Gemenge, mit etwas Salpetersäure und mit Quecksilber gesperrt, 540 Meter tief in das Meer gelassen, wo der Luftdruck der 50fache ist, nach LAROCHE (*Schw.* 1, 123 u. 172) keine Veränderung erleidet.

Darstellung. 1. Im tropfbaren Zustande: *S.* 144.

2. Im luftförmigen: 1 Salmiak wird mit 2 Kalk in Pulverform gemengt und in einem eisernen oder gläsernen Gasentbindungsgefäfse allmälig fast bis zum Glühen erhitzt. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande farblos, sehr dünnflüssig; bricht das Licht stärker, als Wasser und als tropfbare Hydrothionsäure. Das Gas ist farblos. Es geht nach Guyton-Morveau (*Scher. J.* 3, 57) bei — 52° in den tropfbaren Zustand zurück. Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft desselben *S.* 124, 137 u. 139. — Riecht sehr stechend, reizend, erweckend; Thiere sterben *darin;* wirkt nicht ätzend; schmeckt scharf alkalisch; röthet Curcuma, auch das vollkommen trockene Curcumapapier, und grünt Veilchensaft, welche Farbenveränderungen beim Aussetzen an die Luft verschwinden. — Wenig brennbar; das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend.

	M.G.			C.L. Berthollet	Am. Berthollet		Maafs	sp.G.
Stickstoff	1	14	82,35	80,7	81,13	Stickgas	1	0,9706
Wasserstoff	3	3	17,65	19,3	18,87	Wasserstoffg.	3	0,2080
Ammoniak	1	17	100,00	100,0	100,00	Ammoniakg.	2	0,5893

Zersetzungen. 1. a. Läfst man elektrische Funken fortgesetzt durch möglichst trockenes Ammoniakgas schlagen, so verdoppelt es seinen Umfang, und ist in ein Gemenge von 3 Maafsen Wasserstoffgas gegen 1 Maafs Stickgas verwandelt. 100 M. Ammoniakgas lieferten Henry in früheren Versuchen 180 bis 199, in späteren 200 bis 204, C. L. Berthollet 194 und Am. Berthollet 204 M. zersetztes Gas, welches nach Henry's früheren Versuchen in 100 Maafsen 26,25 Stickgas gegen 73,75 Wasserstoffgas, nach seinen spätern 25 Stickgas gegen 75 Wasserstoffgas, nach Am. Berthollet 24,5 Stickgas gegen 75,5 Wasserstoffgas enthält. — b. Glühhitze bewirkt dieselbe Zersetzung, namentlich nach Priestley das Hindurchleiten des Ammoniakgases durch eine rothglühende enge Glasröhre. Nach Am. Berthollet und Thénard zersetzt sich Ammoniakgas nur wenig beim Hindurchstreichen durch eine glühende Por-

cellanröhre; vollständiger, wenn dieselbe mit Porcellanstücken, noch vollständiger, ohne Zweifel, weil der Wärme mehr Uebergangspuncte dargeboten werden, wenn sie mit Metalldrath gefüllt ist, wobei Eisen zersetzender wirkt, als Kupfer, worauf dann Gold, Silber und zuletzt Platin folgt. Dabei sollen die Metalldräthe an Gewicht durchaus nicht verändert seyn, ob sie gleich ganz spröde geworden sind, und das Kupfer eine gelbe oder weifse Farbe angenommen hat.

2. a. Ein Gemenge von 2 Maafs Ammoniakgas und wenigstens 1, höchstens 6 Maafsen Sauerstoffgas ist fähig, durch den elektrischen Funken zu verpuffen. Hierbei erzeugen sich, wenn Sauerstoffgas überschüssig ist, Stickgas, Wasser und salpetersaures Ammoniak, in Gestalt eines Nebels; wenn das Ammoniakgas vorwaltet, Stickgas, Wasserstoffgas und Wasser, sofern das nicht verbrannte Ammoniak durch die entstandene Hitze in seine gasförmigen Bestandtheile zerfällt. Mit Luft gemengtes Ammoniakgas vergröfsert die Flamme eines flammenden Körpers, ohne die Entzündung weiter fortzupflanzen; es verpufft bei keinem Verhältnisse durch den elektrischen Funken, der jedoch bei fortgesetztem Hindurchschlagen eine langsame Verbrennung veranlafst. Henry. — Schwammiges Platin wirkt auf das mit Sauerstoffgas gemengte Ammoniakgas nicht ein, wenn kein Wasserstoffgas vorhanden ist. Döbereiner. — b. Ein Gemenge aus Ammoniakgas und Stickoxydulgas, in welchem ersteres wenigstens $1/7$ und höchstens $3/4$ ausmacht, verpufft durch den elektrischen Funken, und zwar, bei überschüssigem Stickoxydulgase zu Wasser, Stickgas, Sauerstoffgas und wenig salpetriger Säure, wobei etwas Stickoxydul unzersetzt bleibt; bei überschüssigem Ammoniakgase zu Wasser, Stickgas und Wasserstoffgas, nebst etwas unzersetztem Ammoniak. In beiden Fällen vermindert sich der Umfang nur wenig. Henry. vgl. auch Bischof (*Schw.* 43, 257). — c. Auch das mit einer angemessenen Menge Stickoxydgases gemengte Ammoniakgas verpufft durch den elektrischen Funken zu ähnlichen Producten. Henry. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich ein Gemenge aus

gleichen Maafsen Ammoniak- und Stickoxyd-Gas in einem Monate um die Hälfte, ohne noch völlig zersetzt zu seyn; es hat sich Stickgas und wahrscheinlich auch Stickoxydulgas gebildet. Wässriges Ammoniak erzeugt in Berührung mit Stickoxydgas ebenfalls Stickoxydulgas. Gay-Lussac. — d. Das Ammoniakgas zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell und heftig sowohl mit der tropfbaren, als mit der dampfförmigen salpetrigen Säure, unter Entwicklung von Salpetergas und Stickgas. Dulong. — e. Die Zersetzungen des mit Schwefel-, Selen-, Iod-, Chlor-, untersalpetriger und Salpeter-Säure verbundenen Ammoniaks s. bei diesen Salzen. — f. Das Ammoniakgas zersetzt sich mit vielen *Metalloxyden*, oft schon unter der Glühhitze, in Wasser, *Stickgas*, in mehr oder weniger reducirtes Metall, und zum Theil auch in salpetrige Säure.

3. a. Mit glühender Kohle bildet das Ammoniak Blausäure, Scheele (und Wasserstoffgas?). — b. Mit Phosphordämpfen durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich in Phosphorwasserstoffgas, und in mit Phosphordämpfen beladenes Stickgas; defsgleichen mit Schwefeldampf in Wasserstoffgas, Stickgas und ein krystallisirtes Gemenge von hydrothion- und hydrothionig-saurem Ammoniak. Die Zersetzung durch Schwefelkohlenstoff s. *S.* 324 u. 325. — c. Iod zersetzt sich mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser, in Iodstickstoff und in hydriodsaures Ammoniak. — Von 4 M.G. Ammoniak tritt 1 M.G. seine 3 M.G. Wasserstoff an 3 M.G. Iod ab, woraus 3 M.G. Hydriodsäure entspringen, die sich mit 3 M.G. unzersetztem Ammoniak zu hydriodsaurem Ammoniak vereinigen, der aus dem zersetzten Ammoniak abgeschiedene Stickstoff bildet mit einem andern Theile des Iods Iodstickstoff. — d. Im Chlorgas verbrennt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur mit rother und weifser Flamme zu Stickgas und zu salzsaurem Ammoniak. — Auch hier wird von 4 M.G. Ammoniak nur 1 M.G. zersetzt, dessen 3 M.G. Wasserstoff mit 3 M.G. Chlor 3 M.G. Salzsäure bilden, die sich mit 3 M.G. unzersetztem Ammoniak zu Salmiak verdichten; während der aus dem ersten M.G. Ammoniak aus-

geschiedene Stickstoff keine Verbindung mit Chlor eingeht. Oder nach Maafsen: 8 Maafse Ammoniakgas zersetzen sich mit 3 Maafs Chlorgas zu 1 M. Stickgas und zu Salmiak, indem 2 M. Ammoniakgas ihre 3 M. Wasserstoffgas an die 3 M. Chlorgas abtreten, um damit 6 M. salzsaures Gas zu erzeugen, die sich gerade mit 6 M. Ammoniakgas zu Salmiak verdichten, während sich aus den zersetzten 2 M. Ammoniakgas 1 M. Stickgas entwickelt. — Die einzelnen Blasen von Chlorgas, welche man in concentrirtes wässriges Ammoniak leitet, veranlassen kleine Verpuffungen nebst, im Dunkeln bemerklicher, Lichtentwicklung. Simon (*Scher. J.* 9, 588). — e. Wirkt das Chlor auf Ammoniak, welches von einer stärkeren Säure gebunden und in Wasser gelöst ist, so erfolgt die Zersetzung durch Chlor langsamer, und der dabei aus dem Ammoniak geschiedene Stickstoff tritt in Verbindung mit einem Theil des Chlors. — f. Mit 45 Maafsen Chloroxydgas zersetzen sich 68 M. Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur in Stickgas und in salzsaures und chlorsaures Ammoniak. Stadion.

Verbindungen. *a. Wässriges Ammoniak. — Liquides Ammoniak, Salmiakgeist, ätzender Salmiakgeist, Spiritus salis ammoniaci causticus.*

Das Ammoniakgas wird sehr schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vom Wasser verschluckt. Eis verschluckt das Gas schnell unter Schmelzung und Temperaturerniedrigung. Nach Davy absorbirt 1 Maafs Wasser bei + 10° und bei 29,8 Zoll engl. Barometerstand höchstens 670 Maafse Ammoniakgas, also beinahe die Hälfte seines Gewichts; sein spec. Gewicht beträgt alsdann 0,875. Nach Dalton nimmt das Wasser bei gröfserer Kälte noch etwas über die Hälfte seines Gewichts auf, so dafs sein spec. Gewicht bis zu 0,850 sinkt. 6 Maafse Wasser geben 10 Maafse gesättigtes wässeriges Ammoniak.

Darstellung. Man entwickelt das Ammoniakgas durch Erhitzen von Salmiak mit gleichviel Kalk, der mit 2 bis 3 Wasser erst gelöscht, dann in einen Brei verwandelt ist, in eisernen, kupfernen, steingutenen oder gläsernen Gefäfsen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und leitet dasselbe

durch die Flaschen des Woulfe'schen Apparats, welche im Ganzen soviel Wasser enthalten, als Salmiak angewandt wurde, auf eine solche Weise vertheilt, wie es *S.* 383 bei der wässerigen Salzsäure angegeben ist. — Das wässerige Ammoniak der ersten Flasche ist mit brenzlichem Oel, und oft mit Salmiak verunreinigt.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Spec. Gewicht zwischen 1,000 und 0,850, je nach dem Gehalte an Ammoniak. Gefriert in concentrirter Gestalt erst bei — 38 bis 41° zu glänzenden biegsamen Nadeln, bei — 49° zu einer grauen gallertartigen Masse, wobei es fast ganz geruchlos wird. Fourcroy u. Vauquelin. — Riecht wie das Ammoniakgas, schmeckt brennend, scharf, urinos. — Beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zu ungefähr 55° entweicht nach Thomson alles Ammoniakgas.

Gehalt des wässerigen Ammoniaks an Ammoniak.

Nach Dalton (*in s. N. Syst.* 2, 230).			Nach Davy (*in s. Elem.* 1, 241) *).		Nach Ure, im Auszug (*Schw.* 32, 458).	
Spec. Gew.	Ammoniak-procente.	Sied-punct.	Spec. Gew.	Ammoniak-procente.	Spec. Gew.	Ammo-niakproc.
0,85	35,3	— 4°	0,8750	32,3*	0,8914	27,940
0,86	32,6	+ 3,5	0,8857	29,25	0,8937	27,633
0,87	29,9	+ 10	0,9000	26	0,8983	26,751
0,88	27,3	+ 17	0,9054	25,37*	0,9000	26,500
0,89	24,7	+ 23	0,9166	22,07	0,9090	23,850
0,90	22,2	+ 30	0,9255	19,54	0,9133	22,525
0,91	19,8	+ 37	0,9326	17,52	0,9227	19,875
0,92	17,4	+ 44	0,9385	15,88	0,9275	18,550
0,93	15,1	+ 50	0,9435	14,53	0,9363	15,900
0,94	12,8	+ 57	0,9476	13,46	0,9410	14,575
0,95	10,5	+ 63	0,9513	12,40	0,9510	11,925
0,96	8,3	+ 70	0,9545	11,56	0,9564	10,600
0,97	6,2	+ 79	0,9573	10,82	0,9662	7,950
0,98	4,1	+ 87	0,9597	10,17	0,9716	6,625
0,99	2	+ 92	0,9616	9,6	0,9828	3,975
			0,9692	9,5*	0,9887	2,650

b. Mit Phosphor. — c. Mit Schwefelkohlenstoff. — d. Mit Iod. — e. Mit Phosgen. — f. Mit Chlorboron. —

*) Die 3 mit Sternchen bezeichneten Angaben sind durch Versuche, die übrigen sind durch Rechnung gefunden.

g. Mit Chlorphosphor. — h. Mit Chlorschwefel. — i. Mit Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff. — k. Mit Fluorboron.

l. Mit den Säuren, mit denen es die *Ammoniaksalze* bildet. Das Ammoniak kann sich nur mit den Wasserstoffsäuren ohne Zutritt von Wasser vereinigen; dieses ist dagegen zu der Bildung eines sauerstoffsauren Ammoniaksalzes durchaus nothwendig, und wir kennen defshalb z. B. das kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure, salpetersaure u. s. w. Ammoniak blofs in Verbindung mit Wasser, dessen Entziehung nicht ohne Zersetzung dieser Salze möglich ist. Das Wasser scheint hier die Verbindung vermitteln zu müssen, weil es gleich den Sauerstoffsäuren Sauerstoff, und gleich dem Ammoniak Wasserstoff enthält; diese Vermittelung ist nicht erforderlich bei den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Ammoniak, da sie als gemeinschaftlichen Bestandtheil den Wasserstoff enthalten, und bei den Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Metalloxyden, die beide Sauerstoff enthalten. — Man erhält die meisten Ammoniaksalze durch unmittelbares Zusammenbringen des Ammoniaks und kohlensauren Ammoniaks mit den Säuren. — Obgleich die Affinität des Ammoniaks gegen die Säuren geringer ist, als die der übrigen Alkalien, so neutralisirt es dieselben doch am vollständigsten.

Die Ammoniaksalze zeigen meistens einen stechendsalzigen, etwas urinosen Geschmack. Im Feuer werden alle wasserstoffsaure Ammoniaksalze und das kohlensaure Ammoniak unzersetzt verflüchtigt, die übrigen sauerstoffsauren Ammoniaksalze entwickeln in der Hitze entweder das unzersetzte Ammoniak, während die unzersetzte Säure bleibt (Phosphorsäure), oder der Wasserstoff des Ammoniaks verbindet sich ganz oder zum Theil mit dem Sauerstoff der Säure (Salpetersäure). Mit einem andern Alkali entwickeln die Ammoniaksalze den Geruch nach Ammoniak. Ihre concentrirte Auflösung giebt krystallinische Niederschläge mit Weinsteinsäure, mit schwefelsaurer Alaunerde, mit phosphorsaurer Bittererde und mit salzsaurem Platinoxyd.

Sie sind sämmtlich in Wasser löslich. Sie bilden viele Doppelsalze mit den Salzen des Natrons, der Bittererde, der Alaunerde, des Manganoxyduls, des Kobalt-, Zink-, Nickel-, Kupfer-, Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridium-Oxyds, und andern.

m. Mit mehreren schweren Metalloxyden, wie Chromoxydul, Uran-, Tellur-, Wismuth-, Zink-, Kadmium-, Zinn- und Blei-Oxyd, Eisenoxydul, Kobalt- und Nickel-Oxyd, Kupfer-Oxydul und -Oxyd, und mit Silberoxyd bildet das wässrige Ammoniak Auflösungen; mit Quecksilber-, Silber-, Gold-, Platin- und Rhodium-Oxyd bildet das Ammoniak noch feste, verpuffende Verbindungen.

n. Mit vielen Chlormetallen, sofern die Verbindungen des Kaliums, Baryums, Strontiums, Calciums, Wismuths, Zinns, Eisens, Kupfers, Quecksilbers und Silbers mit Chlor das Ammoniakgas, oft in grofser Menge, verschlucken. Die meisten dieser Ammoniak-Chlormetalle verlieren ihr Ammoniak sowohl durch Erhitzen, als durch Zufügen von Wasser. FARADAY.

o. Mit Fluorsilicium. — p. Mit einigen Cyanmetallen.

q. Mit einigen nicht sauren Stoffen des organischen Reichs, wie Zucker, Weingeist u. s. w.

C. Wasserstoffstickstoff des Ammoniumamalgams.

Mit dem Quecksilber sind 4 Mischungsgewichte Wasserstoff auf 1 Mischungsgewicht Stickstoff verbindbar. Diese Verbindung ist jedoch noch nicht ohne Quecksilber dargestellt worden.

Stickstoff und Kohlenstoff.

A. Stickkohlenstoff.

Setzt sich bei der freiwilligen Zersetzung des wässrigen Cyans und der Blausäure in braunen Flocken nieder.

Enthält vielleicht 3 M.G. Kohlenstoff gegen 1 M.G. Stickstoff.

Längere Zeit an der Luft geglüht, verglimmt er vollständig; bei kürzerem Glühen läfst er eine Kohle, die beim

Glühen mit Kali kein Cyankalium mehr liefert, während der nicht an der Luft erhitzte Stickkohlenstoff beim Glühen mit Kali Cyankalium erzeugt. v. Ittner. Beim Erhitzen in einem Gefäfse entwickelt der Stickkohlenstoff nach Proust, nicht nach Ittner, blausaures Ammoniak.

Er ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, noch leichter in wässrigen Alkalien mit brauner Farbe löslich.

B. Cyan.

Blaustoff, Cyanogène, Cyangas. — Findet sich in organischen Körpern als Blausäure und als Schwefelblausäure.

Bildung. 1. Beim Glühen stickstoffhaltiger Kohle mit fixen Alkalien, oder nach Scheele auch beim Glühen von Salmiak mit Kohle oder Reifsblei und mit fixen Alkalien nimmt ein Theil des Kohlenstoffs den Sauerstoff des Alkali's auf, während der andere, mit Stickstoff zu Cyan verbunden, das Metall des Alkali's in Cyanmetall verwandelt. Kohle, in Stickgas geglüht, bleibt unverändert; bei Gegenwart von Kali möchte sich Cyankalium erzeugen. — 2. Leitet man Ammoniakgas durch, in einer Porcellanröhre stark glühende, Kohle, Trommsdorf, Clouet (*Crell Ann.* 1796, 1, 45), Bonjour (*J. polytechn. Cah.* 3, 436, auch *Scher. J.* 2, 621); — oder glüht man in einer Retorte überschüssige Kohle mit Salmiak und entweder mit Kalk, oder besser mit Bleiglätte (sofern diese das Ammoniak erst in der Glühhitze entwickelt, und zugleich dessen überschüssigen Wasserstoff oxydirt), Vauquelin, Bucholz, Schrader (*Scher. J.* 2, 626 u. 628) und Ittner; — so erhält man in der Vorlage Blausäure. — 3. Bei der Behandlung vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure erzeugt sich Blausäure.

Darstellung. 1. Als tropfbare Flüssigkeit: *S.* 144. — 2. Als Gas: Durch gelindes Erhitzen des vollkommen trocknen Cyanquecksilbers in einem Gasentwicklungsapparat. Gay-Lussac. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen und nach Davy durch Quecksilberoxyd vom beigemengten Blausäuredampf befreit.

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande farblos, sehr dünnflüssig, nicht bei — 17,8° gefrierend, von ungefähr 0,900 spec.

Gewicht, das Licht, wie es scheint, etwas schwächer brechend, als Wasser. Vergast sich langsam beim Oeffnen des Gefäfses. DAVY u. FARADAY. Als Gas farblos. Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases *S.* 124, 137 u. 139. — Riecht eigenthümlich durchdringend. Wahrscheinlich giftig. Brennbar.

	M.G.				Maafs	sp. Gew.
Stickstoff	1	14	53,9	Stickgas	1	0,9706
Kohlenstoff	2	12	46,1	Kohlenstoffdampf	2	0,8320
Cyan	1	26	100,0	Cyangas	1	1,8026

Zersetzungen. 1. Cyangas, über weifsglühendes Eisen geleitet, wird zu Stickgas; das Eisen wird spröde und mit Kohle bedeckt. — Erhitztes Kupfer, Gold und Platin wirken nicht auf das Gas ein; defsgleichen nicht Phosphor, Schwefel und Iod, in demselben erhitzt; defsgleichen nicht Wasserstoffgas, weder beim Erhitzen, noch beim Hindurchschlagen elektrischer Funken durch das Gemenge. GAY-LUSSAC. — 2. Hindurchschlagende elektrische Funken verwandeln das Cyangas unter Abscheidung von Kohle in Stickgas von unverändertem Umfange. DAVY. — 3. An der Luft verbrennt das Gas nach dem Entzünden mit kermesinrother Flamme. Mit Sauerstoffgas gemengt, detonirt es durch den elektrischen Funken äufserst heftig, bis zum Zersprengen starker Eudiometer. 100 Maafse Cyangas verzehren ungefähr 200 Maafse Sauerstoffgas; es findet dabei eine Umfangsverminderung von 4 bis 9 Maafsen statt, die nach GAY-LUSSAC auf Rechnung von etwas dem Cyangas beigemengtem Wasserstoffgas zu schreiben ist. Barytwasser absorbirt 195 bis 200 Maafse kohlensaures Gas; und es bleiben 94 bis 98 Maafse Stickgas. Platinschwamm veranlafst das Verbrennen des mit Sauerstoffgas gemengten Cyangases blofs in der Wärme. WÖHLER. Cyangas in der Luft, an glühendem Platindrath langsam verbrennend (*S.* 202, *Anmerk. Nro.* 5), erzeugt gelbe Dämpfe von salpetriger Säure. DAVY. — 4. Cyangas, durch glühendes Kupferoxyd geleitet, verwandelt sich in 2 Maafse kohlensaures Gas auf 1 Maafs Stickgas. GAY-LUSSAC.

5. Die anfangs farblose Verbindung des Cyans mit Wasser färbt sich in einigen Tagen gelb, dann braun, setzt braune

Flocken von Stickkohlenstoff ab, und bekömmt einen schwächern, der Blausäure ähnlichen Geruch. Die zersetzte Flüssigkeit hält Ammoniak, theils mit Kohlen- und Blau-Säure, theils mit einer vielleicht eigenthümlichen Säure verbunden. Vauquelin. — Die Verbindung des Ammoniaks mit letzterer Säure schiefst beim Abdampfen des zersetzten wässrigen Cyans in gelblichen Krystallen an. Das Salz hat einen frischen stechenden Geschmack; auf einem glühenden Eisen schäumt es auf, verdampft mit Rücklassung einer kohligen Spur, ohne sich zu entzünden; es verpufft nicht auf glühenden Kohlen; mit Vitriolöl übergossen, entwickelt es eine geruchlose, mit Ammoniak einen Nebel bildende Säure; dagegen entwickelt es mit Salzsäure Blausäure. Seine wässerige Lösung bildet mit salpetersaurem Baryt, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silberoxyd weifse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge; sie fällt aus Eisensalzen kein Berlinerblau, auch nicht bei Zusatz von Kali. Sollte dieses Salz cyansaures Ammoniak seyn? Das Verhalten gegen Salzsäure und salpetersauren Baryt macht dieses noch zweifelhaft. Dieselbe Zersetzung, wie im Wasser, erleidet auch das vom Weingeist absorbirte Cyan, jedoch um so langsamer, je wasserfreier derselbe ist, und das vom wasserfreien Aether absorbirte gar nicht, da die Bestandtheile des Wassers zu der Bildung jener Producte beitragen müfsen. Vauquelin. — Als Vauquelin mit Cyan gesättigtes Wasser im Winter einige Monate lang sich selbst überlassen hatte, so waren in der blafsgelben, blausaures und kohlensaures Ammoniak haltenden Flüssigkeit pomeranzengelbe, durchsichtige, dendritische Krystalle von eigner Natur angeschossen. Diese sind geschmack- und geruchlos; sie liefern, unter Zurücklassung von Kohle, beim Erhitzen in einer Glasröhre etwas Wasser, Blausäure und Ammoniak nebst einem weifsen Sublimat, welches die unveränderte, nur entwässerte Substanz zu seyn scheint; auf einer glühenden Kohle verdampfen sie mit weifsem Rauch und starkem Geruch nach blausaurem Ammoniak, wenig Kohle lassend; sie werden von Wasser, verdünnten Säuren und wässrigem Kali weder gelöst, noch zersetzt, und geben, erst mit Kali, dann mit einem Eisensalze behandelt, kein Berlinerblau. Vauquelin hält diese Krystalle für eine Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff, die sich durch gröfsern Kohlenstoffgehalt vom Cyan unterscheide.

6. Wässrige fixe Alkalien absorbiren das Cyangas reichlich und bilden eine braune Flüssigkeit, welche freies Ammoniak nebst, an das fixe Alkali gebundener, Kohlensäure, Blausäure, Cyansäure und darin meist gelöst bleibendem Stickkohlenstoff enthält. Aehnlich wirkt das Quecksilberoxyd auf das wässrige Cyan. Vauquelin. — Das wässrige Cyan verliert

in Berührung mit Quecksilberoxyd seinen Geruch, während das Oxyd theils durch Beimengung von Stickkohlenstoff braun wird, theils sich löst. Die Flüssigkeit entwickelt beim Erhitzen kohlensaures Ammoniak, und läfst beim Abdampfen Cyanquecksilber und zugleich cyansaures Quecksilberoxyd? in durchsichtigen 4seitigen Tafeln mit oft abgestumpften Kanten, welche auf glühenden Kohlen, ohne zu verknistern, schmelzen und verdampfen; welche mit Salzsäure Blausäure entwickeln, worauf Kali Ammoniak entwickelt und einen weifsen Niederschlag bewirkt; welche sich leichter in Wasser lösen, als das Cyanquecksilber, und deren Lösung durch Kali nicht gefällt wird. — Eisenoxydulhydrat scheint eine ähnliche Zersetzung zu bewirken, wie Alkalien und Quecksilberoxyd. Vauquelin.

7. Wässriges Ammoniak absorbirt ebenfalls sehr reichlich das Cyangas, und zersetzt sich damit in eine braune *Flüssigkeit*, welche sehr viel Stickkohlenstoff, blausaures und kleesaures Ammoniak nebst eigenthümlichen Krystallen enthält. Wöhler. — Der Stickkohlenstoff setzt sich theils von selbst ab, theils beim Abdampfen der Flüssigkeit. Die Kleesäure läfst sich durch Kalkwasser niederschlagen. Beim Verdampfen der durch Kalkwasser gefällten Flüssigkeit erhält man die eigenthümlichen Krystalle, jedoch sehr unrein. Reiner lassen sie sich darstellen durch Zersetzen des cyansauren Bleioxyds mit Ammoniak, oder des cyansauren Silberoxyds mit Salmiak. Sie sind farblos, durchsichtig, strahlig; gegen Pflanzenfarben neutral; sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich dabei wenigstens theilweise, unter Entwicklung von viel Ammoniak; bei weiterem Erhitzen gesteht die geschmolzene Masse wieder, entwickelt einen stechendsauren, dem der Cyansäure ähnlichen Geruch, und giebt ein meistens pulveriges, nicht in Wasser lösliches Sublimat. Die Krystalle, mit Kalium geglüht, geben viel Cyankalium; sie entwickeln mit Kali kein Ammoniak; lösen sich ohne sichtbare Zersetzung nicht blofs in Wasser und Weingeist, sondern auch in Schwefel- und Salz-Säure, und ihre wässrige Lösung fällt weder Blei- und Silber-, noch andere Salze. Wöhler.

Verbindungen. a. Das tropfbare Cyan mischt sich nicht merklich mit Wasser, Davy u. Faraday; vom Gase absorbirt 1 Maafs Wasser nach Gay-Lussac bei 20° allmälig 4,5 Maafse. Das *wässrige Cyan* schmeckt sehr stechend. Es bewirkt nach Gay-Lussac mit Lackmustinctur eine, beim Erhitzen verschwindende Röthung; doch enthielt das von ihm untersuchte wässrige Cyan auch etwas Kohlensäure.

b. Mit Sauerstoff zu Cyan- und Knall-Säure. — c. Mit

Wasserstoff zu Blausäure. — d. Mit Schwefel. — e. Mit Hydrothionsäure. — f. Mit Selen. — g. Mit Iod. — h. Mit Chlor.

i. Mit Metallen. Die *Cyanmetalle* bilden sich theils nach dem von der Bildung des Cyans unter 1. Gesagten, theils beim Zusammenbringen der Blausäure mit Metalloxyden, wo bald bei gewöhnlicher Temperatur, bald beim Abdampfen Cyanmetall gebildet wird. — Manche Cyanmetalle zersetzen sich nicht beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen (Kalium); andere entwickeln hierbei Stickgas, während Doppelt-Kohlenstoff-Metall bleibt (Eisen); noch andere entwickeln hierbei das Cyangas (Quecksilber). Bei Gegenwart von Wasser stärker erhitzt, zerfallen sie häufig in Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak und in Metall, mit einer kleineren Menge von Kohlenstoff verbunden oder gemengt. Viele lösen sich in Wasser auf, und zwar, durch Zersetzung eines Theils desselben, als blausaure Metalloxyde (Quecksilber); andere sind darin nicht löslich (Silber). Alle entwickeln mit Salzsäure, manche auch mit andern wässrigen Säuren Blausäure. — Viele Cyanmetalle sind unter einander verbindbar zu *zusammengesetzten Cyanmetallen*, welche mit Wasser, wenn sie sich darin lösen, blausaure Doppelsalze bilden.

k. Mit Weingeist, Aether und Terpenthinöl.

C. Cyansäure.

Cyanige Säure von Liebig, *Acide cyanique.*

Bildung. 1. Beim Zusammenbringen von Cyan mit einem wässrigen fixen Alkali. s. Zersetzung des Cyans Nr. 6. — 2. Leitet man Cyangas über glühendes kohlensaures Kali, so wird es flüssig, färbt sich unter Gasentwicklung gelb, und zeigt sich in ein Gemenge von kohlensaurem und cyansaurem Kali und von Cyankalium verwandelt. Beim Schmelzen von Cyanquecksilber mit kohlensaurem Kali bildet sich dieselbe Masse, nur zugleich Stickkohlenstoff haltend. Wöhler. — 3. Durch Bleihyperoxyd verwandelt sich das Cyan in Cyansäure. Döbereiner. — 4. Beim gelinden Erhitzen des salpetersauren

Kali's mit Cyanquecksilber, weiſsem Cyaneisenkalium oder überschüssiger Blutkohle bildet sich cyansaures Kali. Wöhler. — 5. Dasselbe erzeugt sich beim schwachen Glühen eines Gemenges von Braunstein und weiſsem Cyaneisenkalium. Wöhler. — 6. Auch entwickelt sich Cyansäure in Dampfgestalt beim Glühen des harnsauren Quecksilberoxyds, Wöhler, und beim Erhitzen von Harnsäure, Braunstein und Vitriolöl, oder von blausaurem Eisenoxydulkali, Braunstein und Vitriolöl, Döbereiner (*Gilb.* 74, 421).

Darstellung u. Eigenschaften. Durch verdünnte Schwefelsäure, krystallisirte Kleesäure und einige andere Säuren läſst sich aus cyansaurem Kali und anderen cyansauren Alkalien, und durch Erhitzen läſst sich aus cyansaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul die Cyansäure als ein Dampf oder Gas entwickeln, durch einen stechendsauren, der schwefligen und Essig-Säure ähnlichen Geruch ausgezeichnet.

	M.G.			Wöhler	Oder:	M.G.		
Stickstoff	1	14	41,17	41,317	Cyan	1	26	76,47
Kohlenstoff	2	12	35,30	35,334				
Sauerstoff	1	8	23,53	23,349	Sauerstoff	1	8	23,53
Cyansäure	1	34	100,00	100,000		1	34	100,00

Nach Liebig hält die Cyansäure 3 M.G. Cyan auf 2 M.G. Sauerstoff.

Zersetzungen. 1. In Berührung mit Wasser zerfällt die Cyansäure allmälig in doppelt-kohlensaures Ammoniak. — 1 M.G. Stickstoff der Cyansäure nimmt aus dem Wasser 3 Wasserstoff auf, und 2 Kohlenstoff bilden mit dem 1 M.G. Sauerstoff der Cyansäure und 3 M.Gewichten Sauerstoff des Wassers 2 M.G. Kohlensäure. Wöhler. — Gröſsere Wassermengen halten diese Zersetzung auf; Gegenwart von stärkeren Säuren beschleunigt sie. — 2. Hydrothionsäure wirkt nach Liebig zersetzend.

Verbindungen. *a. Wässerige Cyansäure.* — Die concentrirtere erhielt Wöhler beim Zersetzen des in einer Röhre eingeschlossenen trocknen cyansauren Silberoxyds durch darüber geleitetes salzsaures Gas als eine dickflüssige Materie, die durchdringend nach Cyansäure roch und bei gelindem Erwärmen sogleich zu einer krystallinischen Masse (von kohlen-

saurem Ammoniak) gestand. — Die verdünntere erhält man nach LIEBIG 1. indem man sehr trocknes cyansaures Silberoxyd sehr gelinde erwärmt, und die sich dabei gasförmig entbindende Säure in Wasser leitet; oder 2. indem man durch, in Wasser vertheiltes, cyansaures Silberoxyd unter beständigem Schütteln eine zur Zersetzung dieses Salzes unzureichende Menge Hydrothionsäure leitet, hierauf schnell filtrirt. — Die verdünnte Säure riecht noch durchdringend nach Cyansäure, schmeckt sauer und röthet Lackmus. 1 Stunde nach ihrer Bereitung enthält sie bereits etwas Ammoniak. LIEBIG.

b. Mit Salzbasen. Man erhält die *cyansauren Salze* theils durch Vermischen der verdünnten wässrigen Cyansäure mit einer Salzbasis; theils nach dem bei der Bildung der Cyansäure Angeführten; theils bereitet man aus dem cyansauren Kali oder Baryt andere cyansaure Salze durch doppelte Affinität. — Die trocknen cyansauren Salze entwickeln theils beim Erhitzen unzersetzte Cyansäure neben Kohlensäure und Stickgas (Silberoxyd, Quecksilberoxydul), theils halten sie die Säure selbst in der Glühhitze fest, verlieren sie jedoch bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Gestalt von Ammoniak und Kohlensäure, von welcher letzteren ein Theil bei der Basis bleibt (Kali und andere fixe Alkalien). Die cyansauren fixen Alkalien zerfallen schon durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Abdampfen in kohlensaures fixes Alkali und in kohlensaures Ammoniak. Im Kreise der Voltaischen Säule giebt der wässerige cyansaure Baryt am negativen Pole kohlensauren Baryt und Ammoniak, am positiven nichts als Sauerstoffgas. Vitriolöl, Salzsäure und wässerige Kleesäure entwickeln aus den cyansauren Salzen blofs kohlensaures Gas, während sie zum Theil mit Ammoniak verbunden sind; verdünnte Schwefelsäure, krystallisirte Kleesäure und einige andere Säuren entwickeln dabei einen Theil der Cyansäure in unzersetztem Zustande, die sich durch ihren stechendsauren Geruch zu erkennen giebt. Die cyansauren Salze verpuffen mit chlorsaurem Kali. Es läfst sich aus ihnen durch Zusammenbringen mit Eisen-

salzen, selbst beim Hinzufügen von Hydrothionsäure oder schwefligsaurem Ammoniak, kein Berlinerblau darstellen. — Die in Wasser löslichen cyansauren Salze fällen das salpetersaure Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul weifs, das salpetersaure Kupferoxyd grünbraun und das salzsaure Goldoxyd braungelb. Sie fällen nicht den Sublimat, das salzsaure Eisenoxyd und Eisenoxydul, und das salzsaure Zinnoxyd und Zinnoxydul. Wöhler.

D. *Knallsäure.*

Acide fulminique.

Bildung. Beim Erhitzen des salpetersauren Silber- *oder* Quecksilber-Oxyds mit Salpetersäure und Weing*eist bildet* sich Knallsäure, welche dann in Verbindung mit dem Silber- oder Quecksilber-Oxyd niederfällt.

Man kennt die Knallsäure noch nicht in abgesondertem Zustande.

Nach Gay-Lussac u. Liebig.

	M.G.			Oder:	M.G.		
Stickstoff	1	14	41,17	Cyan	1	26	76,47 *)
Kohlenstoff	2	12	35,30				
Sauerstoff	1	8	23,53	Sauerstoff	1	8	23,53
Knallsäure	1	34	100,00		1	34	100,00

Verbindungen. Die aus der Verbindung der Knallsäure mit den Salzbasen entspringenden *knallsauren Salze, Fulminates,* werden theils nach der bei der Bildung der Knallsäure angeführten Weise erhalten, theils durch Zersetzen des knall-

*) Die Knallsäure hätte demnach dieselbe Zusammensetzung, wie die Cyansäure. Da dennoch die Verbindungen beider Säuren sich sehr verschieden verhalten, so ist entweder anzunehmen, dafs die Analyse einer von diesen beiden Säuren nicht richtig ist (wie dies namentlich Liebig von der Analyse der Cyansäure behauptet), oder, dafs eine aus denselben Stoffen und nach denselben Verhältnissen zusammengesetzte Verbindung eine doppelte Natur haben kann, je nachdem etwa die Bestandtheile derselben nach dieser oder nach jener, nicht weiter bekannten, Weise mit einander vereinigt sind. Jedoch erst wenn alle Zweifel hinsichtlich der Richtigkeit beider Analysen gehoben seyn werden, wird es erlaubt seyn, zu einer solchen gewagten Hypothese seine Zuflucht zu nehmen. vgl. vorzüglich Berzelius's Lehrbuch 1825, 1, 600, welcher nach dem Umstande, dafs die knallsauren Salze bei mehreren Zersetzungen Blausäure liefern, vermuthet, dafs die Knallsäure gerade weniger Sauerstoff hält, als die Cyansäure.

sauren Quecksilber- oder Silber-Oxyds mittelst eines andern Metalls. Doppelsalze, welche einerseits knallsaures Quecksilber- oder Silber-Oxyd, andrerseits ein anderes knallsaures Salz enthalten, bilden sich vorzüglich beim Zusammenbringen obiger 2 Salze mit andern Metalloxyden, welche die Fällung der Hälfte des Quecksilber- oder Silber-Oxyds veranlassen. Die knallsauren Salze verpuffen sämmtlich mit grofser Heftigkeit beim Stofsen oder Erhitzen, wobei sie kohlensaures und Stick-Gas entwickeln. Mit feuchten Substanzen erhitzt, erzeugen sie Ammoniak und Kohlensäure. Salzsäure zersetzt sie unter Bildung von Ammoniak und von sich entwickelnder Kohlen- und Blau-Säure.

E. Blausäure.

Berlinerblausäure, Hydrocyansäure, zootische Säure, Acide prussique, Acide hydrocyanique, Acidum borussicum. — Findet sich in Verbindung mit ätherischem Oele in den bittern Mandeln, in den Pfirsich-, Aprikosen-, Pflaumen- und Kirsch-Kernen, in den Blüthen von Pfirsich und Schlehdorn, in den Blättern von Pfirsich und Kirschlorbeer, und in der Rinde und den Blättern der Traubenkirsche. Das über diese Theile abdestillirte Wasser enthält blausäurehaltiges flüchtiges Oel. Bohm (*Scher. J.* 10, 126); Schrader (*A. Gehl.* 1, 392, auch *Gilb.* 13, 503); Bucholz (*A. Gehl.* 1, 83); Vauquelin (*A. Gehl.* 1, 78, auch *Crell Ann.* 1803, 59); Bergemann (*Schw.* 4, 346).

Bildung. 1. Beim Auflösen verschiedener Cyanmetalle in Wasser. — 2. Bei verschiedenen Zersetzungen des Cyans in Berührung mit Wasser. — 3. Bei der Zersetzung knallsaurer Salze. — 4. In den bei der Bildung des Cyans unter 2 und 3 beschriebenen Fällen.

Darstellung. 1. Cyanquecksilber wird mit wässriger Salzsäure in einer tubulirten Retorte gelinde erhitzt, deren Hals in eine 0,6 Meter lange und 0,01 Meter weite horizontalliegende Röhre leitet, deren erstes Drittel mit Marmorstücken gefüllt ist, während die 2 folgenden geschmolzenes Chlorcalcium in kleinen Stücken enthalten. Die Röhre leitet in eine mit Eis umgebene Vorlage. Die sich zwischen den Marmorstücken ansammelnde Säure wird durch Erhitzen der Röhre

allmälig in die Vorlage getrieben. GAY-LUSSAC. — Hierbei verwandelt sich ein Theil der Blausäure in Ammoniak, und bleibt mit Salzsäure und salzsaurem Quecksilberoxyd verbunden zurück. VAUQUELIN. Indem P. v. SCHULZ (*Scher. Ann.* 6, 310) die aus 6 Unzen Cyanquecksilber entwickelte Blausäure in einer zweiten mit Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk gefüllten und abgekühlten tubulirten Retorte verdichtete, hierauf diese nur gelinde erwärmte, so gieng zuerst 1 Drachme höchst concentrirte wasserhelle Säure über, welche selbst bei — 37,5° nicht gefror, und sich bei — 10° bald zu zersetzen anfieng. — 2. VAUQUELIN leitet langsam sich entwickelndes hydrothionsaures Gas durch eine mit gepulvertem Cyanquecksilber gefüllte Röhre, die mit einer stark erkälteten Vorlage verbunden ist; es bildet sich Blausäure und Schwefelquecksilber; der Procefs wird unterbrochen, *sobald*, durch den Geruch zu erkennendes, unzersetztes hydrothionsaures Gas übergeht; oder, um alle Verunreinigung mit Hydrothionsäure zu vermeiden, enthält der letzte Theil der Röhre kohlensaures Bleioxyd, welches dieselbe zurückhält. — 3. TRAUTWEIN (*Repert.* 11, 13) bereitet aus 15 blausaurem Eisenoxydulkali, 9 Vitriolöl und 9 Wasser durch Destillation 4 bis 5 wässerige Blausäure, bringt zu dieser, die in einer starken Flasche durch eine Kältemischung kalt erhalten wird, gepulvertes Chlorcalcium, und zwar nach und nach, damit keine zu starke Erhitzung eintritt. Dieser Körper bildet mit dem vorhandenen Wasser eine eigene untere Schicht, von welcher man die Blausäure abgiefsen kann, die sich dann durch wiederholtes Zusammenbringen mit frischem Chlorcalcium auf dieselbe Weise, bis dieses nicht mehr feucht wird, völlig entwässern läfst.

Eigenschaften. Wasserhelles Liquidum. Spec. Gewicht der nach 1 erhaltenen 0,70583 bei 7°, 0,6969 bei 18° GAY-LUSSAC, der nach 3 dargestellten bei 6° 0,705 bis 0,710 TRAUTWEIN. — Gefriert nach GAY-LUSSAC bei — 15° zu einer krystallinischen faserigen Masse (vgl. jedoch diese Seite, oben). Siedet nach GAY-LUSSAC bei + 26,5°, nach TRAUTWEIN bei 27,5 bis 29°. Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Blausäuredampfes *S.* 124, 137 u. 139. Die Blausäure verfünffacht bei + 20 einen gegebenen Luftraum. Ein

Tropfen Blausäure an einer Glasröhre oder auf Papier gefriert durch sein theilweises Verdampfen an der Luft. Gay-Lussac. — Starker, zum Husten reizender Geruch nach bittern Mandeln. Eigenthümlicher, anfangs frischer, hintennach bitterer, scharfer, reizender Geschmack. Schon in sehr kleiner Menge schnell tödtendes Gift. Röthet Lackmus; die Röthung verschwindet mit dem Verdampfen der Säure. Gay-Lussac. Giebt, erst mit Kali, dann mit einem Eisenoxyd-Oxydulsalze, dann mit Salzsäure versetzt, Berlinerblau. Giebt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag.

	M.G.	Nach Gay-Lussac		Thomson	Porret
Stickstoff	1	14	51,85	46,37	40,7
Kohlenstoff	2	12	44,45	42,51	34,8
Wasserstoff	1	1	3,70	11,12	24,5
Blausäure	1	27	100,00	100,00	100,0

Oder:	Maafs	sp.Gew.	Oder:	Maafs	sp.Gew.
Stickgas	1	0,9706	Cyangas	1	1,8026
Kohlenstoffdampf	2	0,8320			
Wasserstoffgas	1	0,0693	Wasserstoffgas	1	0,0693
Blausäuredampf	2	0,9359		2	0,9359

Zersetzungen. 1. Blausäuredampf, durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt zum Theil in Cyangas, Wasserstoffgas und in wenig Stickgas. — Enthält die Röhre feinen Eisendrath, so erhält man Stickgas und Wasserstoffgas von gleichem Umfange, das Eisen ist sehr spröde, und mit Kohle theils vereinigt, theils überzogen. Gay-Lussac. — 2. Die Blausäure entwickelt im Kreise der Voltaischen Säule am negativen Pole Wasserstoffgas; am positiven wird kein Gas frei; nach Gay-Lussac, weil das sich daselbst abscheidende Cyan in der Blausäure aufgelöst bleibt; nach Davy, weil sich Cyanplatin erzeugt. — 3. Der mit Wasserstoffgas gemengte Blausäuredampf wird nur unvollständig durch fortgesetztes Hindurchschlagen elektrischer Funken zersetzt; es schlägt sich Kohle nieder und das Gemenge nimmt beträchtlich an Umfang zu. Gay-Lussac.

4. Der Blausäuredampf entzündet sich durch flammende Körper in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas, und ver-

brennt mit bläulichrother und gelber Flamme. Scheele. Mit Sauerstoffgas gemengt, verpufft er im Voltaischen Eudiometer durch den elektrischen Funken mit groſser Heftigkeit, Ittner, unter Bildung eines weiſsen Dampfes. Die Producte der Verbrennung sind Kohlensäure, Stickgas, Wasser und wenig Salpetersäure. 200 Maaſse Blausäuredampf verzehren 250 M. Sauerstoffgas; es verschwinden 150 M. (100 Wasserstoffgas mit 50 Sauerstoffgas), und es haben sich 200 Maaſse kohlensaures Gas und 100 M. Stickgas erzeugt. Gay-Lussac. — 5. Blausäuredampf, durch eine mit Kupferoxyd gefüllte glühende Porcellanröhre geleitet, zersetzt sich unter Reduction des Kupfers in Wasser und in 2 Maaſse kohlensaures Gas auf 1 M. Stickgas. Gay-Lussac. — 6. Kupferoxyd zersetzt sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem mit Wasserstoffgas gemengten Blausäuredampf in Cyangas, Wasser und Kupfer. Gay-Lussac.

7. Vitriolöl, mit wasserfreier Blausäure gemischt, bewirkt in kurzer Zeit eine schwache Wärmeentwicklung, dann heftiges Aufblähen und Zischen, wobei sich schweflige Säure nebst einer kohligen Flüssigkeit erzeugt. Salpetersäure und Salzsäure, mit der Blausäure bis zu ihrem Siedpunct erwärmt, wirken nicht zersetzend. Trautwein. — 8. Chlor zersetzt die wasserfreie und die concentrirte wässrige Blausäure in Salzsäure und in Chlorcyan. Gay-Lussac. Ittner bemerkte bei Anwendung einer verdünnteren Blausäure bloſs die Bildung von Salzsäure, Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere durch mehr Chlor auch noch zersetzt wurde. — 9. Iod zersetzt sich mit wässriger Blausäure in Hydriodsäure und in Cyan. Porret. Iod oder Phosphor, in Blausäuredampf verflüchtigt, zeigt keine Einwirkung. Gay-Lussac.

10. Mit vielen Metalloxyden zersetzt sich die wasserfreie und wässrige Blausäure in Wasser und in Cyanmetall; theils bei gewöhnlicher Temperatur (Silber), theils beim Krystallisiren (Quecksilber), theils beim stärkeren Erhitzen (Alkalien). Gay-Lussac nahm früher an, Blausäuredampf, über stark erhitztes Kalihydrat, kohlensaures Natron oder reinen Baryt geleitet, bilde

Cyanalkalien; wahrscheinlicher erzeugen sich hierbei Cyanmetalle. — 11. Mit erhitztem Kalium bildet der mit Wasserstoffgas oder Stickgas gemengte Blausäuredampf Cyankalium unter Abscheidung eines halben Maafses Wasserstoffgas. GAY-LUSSAC.

12. Die Blausäure zersetzt sich, selbst in vollkommen verschlossenen Gefäfsen, auch bei abgehaltenem Lichte, in 1 Stunde bis 14 Tagen, indem sie dick wird und eine dunkelbraune Farbe annimmt. Sie zerfällt zuletzt in blausaures Ammoniak, und in einen braunen Bodensatz, der Stickkohlenstoff ist. ITTNER, GAY-LUSSAC. Je mehr die Blausäure mit Wasser oder Weingeist verdünnt ist, um so weniger leicht zersetzt sie sich. — Die nach TRAUTWEIN's Methode bereitete Blausäure zeigt diese Zersetzung oft erst nach 1 Jahr, aber, wenn ihr sehr wenig Kali oder Ammoniak beigefügt ist, schon in einigen Stunden. TRAUTWEIN (*Repert.* 12, 151). GAY-LUSSAC's Blausäure kann kohlensaures Ammoniak enthalten, da von dem bei dieser Bereitung sich bildenden salzsauren Ammoniak ein kleiner Theil bis zum kohlensauren Kalk gelangen möchte. Vielleicht wird eine solche Säure haltbar durch Zusatz von sehr wenig einer anderen stärkeren Säure.

Verbindungen. *a. Wässrige Blausäure.*

Darstellung. 1. Durch Vermischen der Blausäure mit Wasser. Blausäure und Wasser sind nach jedem Verhältnisse mischbar. — 2. Durch Destillation von blausaurem Eisenkali mit verdünnter Schwefelsäure. Man löst 212 blausaures Eisenoxydulkali in einer geräumigen Retorte in 800 Wasser, fügt hierzu ein Gemisch aus 200 Vitriolöl und 400 Wasser, bringt in die kalt gehaltene Vorlage 200 Wasser, und destillirt, bis die Masse dicklich wird. Nimmt man blofs soviel Schwefelsäure, dafs sich einfachschwefelsaures Kali erzeugt, so erfolgt die Entwicklung der Blausäure unvollständig und schwieriger; bei mehr Schwefelsäure, als zur Bildung von doppelt-schwefelsaurem Kali gehört, scheint Blausäure zerstört zu werden. GIESE. SCHEELE nahm auf 100 blausaures Eisenkali 37,5 Vitriolöl und 400 Wasser, und destillirte, bis 100 Flüssigkeit übergegangen waren. ITTNER destillirte 100 blausaures Eisenkali mit 50 Vitriolöl und 100 Wasser. — Ist etwas vom Inhalte der Retorte übergesprützt, so reinigt man hiervon die Blausäure durch mehrmaliges Abziehen über Bittererde, kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt, bei mäfsiger Wärme und bei etwas wasserhaltender und sehr kalt gehaltener Vorlage. — 3. Blausaures Quecksilberoxyd wird mit Eisenfeile und Schwefel-

säure geschüttelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Quecksilber schmeckt, dann wird die klar abgegossene Flüssigkeit destillirt. Scheele. Auch hier ist öfters Rectification nöthig. — 4. Proust und Vauquelin leiten durch eine kalte gesättigte Auflösung des Cyanquecksilbers in Wasser so lange Hydrothionsäure, bis dieselbe unzersetzt entweicht, filtriren die wässrige Blausäure vom Schwefelquecksilber ab, befreien sie von anhängender Hydrothionsäure durch Schütteln mit kohlensaurem Bleioxyd, und filtriren von Neuem. — Vauquelin löst hierzu 1 Cyanquecksilber in 8 Wasser. — Die Filtration muſs bei bedecktem Trichter vorgenommen werden. — Die so erhaltene Säure hält meist ein wenig Schwefelblausäure.

Eigenschaften. Kommen im Allgemeinen mit denen der reinen Blausäure überein; nur daſs das spec. Gewicht, der Siedpunct und Gefrierpunct sich um so mehr denen des Wassers nähern, je mehr sie hiervon enthält; und daſs nach Scheele und Ittner die wässerige Blausäure Lackmus nicht röthet. — Ihre Zersetzungen sind bereits bei der wasserfreien Blausäure angegeben. Sie löst 4mal soviel Quecksilber auf, als sie wasserfreie Blausäure enthält. Wässerige Säure, welche in 100 10,5 Blausäure enthält, hat nach Trautwein bei 12,5° ein spec. Gewicht von 0,982.

Gehalt der wässrigen Blausäure an wasserfreier nach Ure (*Schw.* 36, 282).

Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.
0,9570	16,0	0,9914	5,3	0,9964	2,7
0,9768	10,6	0,9923	5,0	0,9967	2,5
0,9815	9,1	0,9930	4,6	0,9970	2,3
0,9840	8,0	0,9940	4,0	0,9973	2,1
0,9870	7,3	0,9945	3,6	0,9974	2,0
0,9890	6,4	0,9952	3,2	0,9978	1,7
0,9900	5,8	0,9958	3,0	0,9979	1,6

b. Mit den salzfähigen Grundlagen zu den *blausauren Salzen, Prussiates, Hydrocyanates.* Man erhält sie 1. durch Auflösen verschiedener Cyanmetalle in Wasser; 2. durch unmittelbare Vereinigung der Blausäure mit der Basis. — Die Affinität der Blausäure zu den Alkalien ist äuſserst gering,

so dafs sie selbst durch Kohlensäure von ihnen abgeschieden wird, SCHEELE; während sie umgekehrt die hydrothionigsauren Alkalien und nach SCHEELE, nicht nach ITTNER, auch die Seife zersetzt; selbst im gröfsten Ueberschusse zu den Alkalien gefügt, hebt sie nicht ihre alkalische Natur auf, doch verliert sie durch diese Verbindung ihren Geruch. Diese blausauren Alkalien bestehen blofs unter Vermittelung des Wassers; beim Erhitzen bis zum Siedpunct verwandelt sich ihre Säure in Kohlensäure und Ammoniak. Sie geben mit Eisenoxydsalzen einen braunen, mit Eisenoxyd-Oxydulsalzen einen blauen, mit Eisenoxydulsalzen einen weifsen Niederschlag. Durch viele schwere Metalloxyde wird aus ihnen ein Theil des Alkali's abgeschieden, und es bildet sich ein aus blausaurem Alkali und blausaurem schweren Metalloxyd bestehendes Doppelsalz. — Gegen die mehr elektronegativen schweren Metalloxyde zeigt die Blausäure dagegen oft eine der gröfsten Affinitäten, die oft nicht einmal von der Salzsäure übertroffen wird *). Einige blausaure schwere Metalloxyde verwandeln sich durch Krystallisation oder Erhitzen in Cyanmetalle, wie blausaures Quecksilberoxyd.

Die Blausäure bildet viele Doppelsalze, deren eine Grundlage Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxydul oder Palladiumoxyd ist. Die Doppelsalze, welche aus der Verbindung dieser blausauren schweren Metalloxyde mit blausauren Alkalien entspringen, sind vollkommen neutrale Verbindungen, in denen sich weder der Geruch der Säure, noch die alkalischen Eigenschaften der Basis bemerken lassen. Auch sind sie durch Erhitzen nicht so leicht zersetzbar, wie die reinen blausauren Alkalien, und sie gehen theils durch Krystallisation, theils durch Erhitzen, unter Wasserbildung in zusammengesetzte Cyanmetalle über. Die Eisenoxydul enthaltenden

*) Eine noch nicht erklärte Anomalie ist die Erfahrung, dafs z. B. schwefelsaures Eisenoxydul nicht durch Blausäure, und blausaures Eisenoxydul nicht durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Doppelsalze heifsen, da man sie lange vor den übrigen kannte, oft schlechtweg *dreifache blausaure Salze.*

c. Mit einigen Flüssigkeiten des organischen Reichs, wie mit Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen.

F. Kohlensaures Ammoniak.

a. Einfach. — *Berthollet's basisch-kohlensaures Ammoniak, flüchtiges Hirschhornsalz, Sal cornu cervi volatile, Sal volatile salis ammoniaci, Sal alkali volatile.* — 1 Maafs trockenes kohlensaures Gas bleibt mit 2 M. trocknem Ammoniakgas unverändert; sowie ein wenig Wasser hinzukömmt, so verdichtet sich das Gasgemenge mit demselben zu krystallinischem kohlensauren Ammoniak. Das Salz bildet sich auch, *mit essigsaurem* Ammoniak, brenzlichem Oel u. s. w. verunreinigt, bei der trockenen Destillation und beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Stoffe. Wird reiner dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von 1 salzsaurem oder schwefelsaurem Ammoniak und 2 Kreide in einem Sublimirapparate bis beinahe zum Glühen. In Wasser gelöst, erhält man es durch Destillation des Salmiaks mit Pottasche und Wasser; doch entwickelt die überschüssige Pottasche etwas reines Ammoniak.

Farblose, durchsichtige, rhombische Oktaeder mit abgestumpften Endspitzen, oft auch mit abgestumpften spitzeren Grundecken (*fig.* 32, 33). Das Salz verdampft bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft; sein Dampf hält schon unter 100° für sich den Druck der Luft aus. Riecht schwach ammoniakalisch; schmeckt und reagirt auf Pflanzenfarben schwach alkalisch.

	M.G.			Bergman	Ure	Kirwan		Maafs
Ammoniak	1	17	35,42	43	30,5	24	Ammoniakg.	1,0
Kohlensäure	1	22	45,83	45	54,5	52	Kohlens. Gas	0,5
Wasser	1	9	18,75	12	15,0	24	Wasserdampf	0,5
Einf.kohlens.Amm.	1	48	100,00	100	100,0	100		

Nach Davy ist das Verhältnifs der Bestandtheile verschieden; das bei niederer Temperatur gebildete Salz enthält über 0,5, das bei höherer gebildete (welches vielleicht doppelt-kohlensaures Ammoniak ist, Gm.) nur 0,2 Ammoniak.

Derjenige Theil des, der Luft dargebotenen Salzes, der nicht als Ganzes verdampft, wird undurchsichtig und locker, läfst die Hälfte seines Ammoniaks entweichen, und wird dadurch zu doppelt-kohlensaurem Ammoniak. Dalton (*Thoms. Ann.* 15, 137). Das Salz entzündet sich, in einen glühenden Tiegel geworfen. Scheele. — Löst sich in 1 warmem, in 2 bis 3 kaltem Wasser auf, und bildet damit den *Spiritus salis ammoniaci aquosus.* Der Siedpunct der gesättigten Lösung liegt schon bei 82°, er steigt jedoch, im Verhältnifs, als das kohlensaure Ammoniak verdampft.

b. Doppelt. — Berthollet's neutrales kohlensaures Ammoniak. — Wird erhalten durch Schütteln der Auflösung des einfach-kohlensauren Ammoniaks in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche, oder durch Hindurchleiten von Kohlensäure durch diese Auflösung. Bildet sich nach Phillips bisweilen bei der Darstellung des einfach-sauren Salzes im Grofsen. — Kleine unregelmäfsig 6seitige Säulen, mit 2 Flächen flach zugeschärft. Geruchlos, von schwachem, nicht alkalischen Geschmacke; grünt aber noch den Veilchensaft. Verdampft an der Luft langsamer, als das einfach-saure Salz, ohne dabei undurchsichtig zu werden; der Dampf röthet schwach das Curcumapapier.

		M.G.		Schrader	Berthollet	Phillips		Maafs
Ammoniak	1	17	21,5	19	20	21,16	Ammoniakgas	1
Kohlensäure	2	44	55,7	56	55	55,50	Kohlens. Gas	1
Wasser	2	18	22,8	25	25	23,34	Wasserdampf	1
Dopp.kohlensaures Amm.	1	79	100,0	100	100	100,00		

Das Salz löst sich in 8 kaltem Wasser auf. Diese Auflösung verliert schon an der Luft, besonders beim gelinden Erhitzen, einen Theil der Kohlensäure. Berthollet (*N. Gehl.* 3, 255); Schrader (*A. Gehl.* 2, 582); Phillips (*Phill. Ann.* 1, 110).

Stickstoff und Boron.

Boraxsaures Ammoniak.

a. Drittel boraxsaures Ammoniak.

	M.G.			Berzelius
Ammoniak	3	51	29,48	30,32
Boraxsäure	1	68	39,31	37,95
Wasser	6	54	31,21	31,73
Dritt. boraxs. Amm.	1	173	100,00	100,00

So Berzelius (*Thoms. Ann.* 3, 57). Später gelang es Berzelius (*Pogg.* 2, 126) nicht mehr, ein Salz von dieser Mischung darzustellen, und er vermuthet, bei der Analyse, beim Abwiegen, einen Irrthum begangen zu haben.

b. Zwei Drittel.

	M.G.			Arfvedson
Ammoniak	3	51	21,16	21,55
Boraxsäure	2	136	56,43	55,95
Wasser	6	54	22,41	22,50
Zweidrittel boraxs. Amm.	1	241	100,00	100,00

c. Einfach. — Durch Auflösen von nicht zu viel Boraxsäure in erwärmtem wässerigen Ammoniak, wobei die Temperatur steigt, und durch langsames Abkühlen. — Trübe, rhombische Oktaeder, nicht so spitzig, wie die des Schwefels; mit abgestumpften Endspitzen und oft auch mit abgestumpften Kanten. Gm.

	M.G.			L. Gmelin	Arfvedson	Soubeiran
Ammoniak	1	17	13,08	12,5	12,88	13,544
Boraxsäure	1	68	52,31	51,0	63,34	50,000
Wasser	5	45	34,61	36,5	23,78	36,452
Einf. boraxs. Amm.	1	130	100,00	100,0	100,00	99,996

Verwittert an der Luft, und verwandelt sich durch Verlust von Ammoniak in das doppelt-saure Salz. In ungefähr 12 kaltem Wasser löslich. Die Auflösung entwickelt beim Erhitzen Ammoniak.

d. Doppelt. — Durch Sättigen des erwärmten wässerigen Ammoniaks mit Boraxsäure und langsames Abkühlen. — Wasserhelle, unregelmäſsig 6seitige Säulen, mit 4 bis 6 Flächen zugespitzt; anfangs geschmacklos, dann von brennend

bitterlichem Geschmacke; auf Pflanzenfarben alkalisch reagirend.

				M.G.	L.Gmelin	Arfvedson	Soubeiran
Ammoniak	1	17	7,87	5,9	7,9	7,24	
Boraxsäure	2	136	62,96	63,4	64,0	55,80	
Wasser	7	63	29,17	30,7	28,1	36,96	
Dopp. boraxs. Amm.	1	216	100,00	100,0	100,0	100,00	

Luftbeständig; schmilzt in der Hitze unter Aufblähen zu verglaster Boraxsäure. — Löst sich in ungefähr 8 kaltem Wasser auf; auch diese Auflösung verliert beim Kochen Ammoniak. LASSONNE (*Crell chem. J.* 5, 83); WENZEL (*Lehre von der Verwandtschaft* 355); L. GMELIN (*Schw.* 15, 258); SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 34); ARFVEDSON (*Pogg.* 2, 130).

Stickstoff und Phosphor.

A. Phosphorammoniak.

Ammoniakgas wird, besonders im Lichte, vom Phosphor absorbirt, und verwandelt ihn in ein bräunlichschwarzes Pulver, welches jedoch nach einigen Tagen, wenn es nicht mit wässrigem Ammoniak befeuchtet ist, gelb wird. — Die Verbindung zeigt die langsame Verbrennung erst über 25°; entzündet sich erst bei 90°. Im Chlorgas verbrennt sie bei der gewöhnlichen Temperatur mit viel lebhafterer, gelblichweisser Flamme, als der Phosphor. Sie wird in der Hitze roth, und schmilzt erst bei der Rothglühhitze, wobei sie Ammoniak und Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Kalihydrat bildet mit ihr, unter Abscheidung von Ammoniakgas, eine braune, weiche Masse, aus welcher Salzsäure Phosphorwasserstoffgas austreibt. — Salzsäure entzieht dem Phosphorammoniak, selbst in der Siedhitze, nur einen geringen Antheil Ammoniak. A. VOGEL.

B. Unterphosphorigsaures Ammoniak.

An der Luft zerfliefsendes, sehr leicht in Wasser und in absolutem Weingeist lösliches Salz. DULONG.

C. Phosphorigsaures Ammoniak.

Aus der Verbindung der durch langsames Verbrennen des Phosphors erhaltenen Säure mit Ammoniak entspringen

4seitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, welche 51 Ammoniak, 26 phosphorige (und Phosphor-Säure?) und 23 Wasser enthalten, welche beim Erhitzen zuerst phosphorhaltendes Ammoniakgas nebst Wasser, dann Phosphorwasserstoffgas entwickeln, an der Luft feucht werden, und sich in 2 kalten, in kleinern Mengen heifsen Wassers lösen. FOURCROY u. VAUQUELIN.

D. Phosphorsaures Ammoniak.

a. Einfach. — Findet sich, meist in Verbindung mit phosphorsaurem Natron und phosphorsaurer Bittererde, im Harn der fleischfressenden Thiere. — Man fügt zu wässeriger kalkhaltiger Phosphorsäure so lange kohlensaures Ammoniak, bis ein neuer Zusatz kein Aufbrausen und keine Fällung von phosphorsaurem Kalk mehr veranlafst, filtrirt, dampft ab, ersetzt das beim Verdampfen verflüchtigte Ammoniak durch frisches, so dafs die Flüssigkeit eher alkalisch, als sauer reagirt, und läfst in der Kälte krystallisiren. — Grofse wasserhelle Krystalle. Xsystem 2 u. 1gliedrig (*fig.* 67, 68, 69, 70). i ‖ Axe 113° 14′; i ‖ u oder u¹ 74° 37′; i ‖ f 70° 16′; u ‖ u¹ 84° 30′; f ‖ Axe 137° 2′; b ‖ Axe 158° 47′; α ‖ i 123° 20′ u. s. f. MITSCHERLICH. i ‖ u 74° 10′; i ‖ f 70° 28′; u ‖ u¹ 84° 15′ BROOKE. — Schmeckt kühlend, salzig, stechend. Röthet nicht Lackmus.

	M.G.			Mitscherlich
Ammoniak	1	17	25,57	
Phosphorsäure	1	36	54,13	54,426
Wasser	1½	13,5	20,30	
Gewäss. einf. phosphors. Amm.	1	66,5	100,00	

Verwittert oberflächlich an der Luft, und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil seines Ammoniaks. Kömmt in der Hitze erst in wässrigen Flufs, wird dann trocken, und verwandelt sich in der Glühhitze unter langsamen und unvollständigem Verlust des Ammoniaks in Phosphorsäurehydrat, welches nach PROUST 0,62 des Salzes beträgt. — Löst sich in 4 kaltem, in weniger heifsem Wasser auf; die Auflösung verliert schon durch Erhitzen einen Theil des Ammoniaks.

b. Doppelt. — Man versetzt wässeriges Ammoniak so lange mit Phosphorsäure, bis die Flüssigkeit stark Lackmus röthet und nicht mehr den salzsauren Baryt fällt. — Xsystem 4gliedrig (*fig.* 17 u. 24). e ‖ e^1 119° 46′; e ‖ e^2 90° 25′; e ‖ r 135° 12½′. MITSCHERLICH.

	M.G.			Mitscherlich
Ammoniak	1	17	14,65	
Phosphorsäure	2	72	62,07	61,02
Wasser	3	27	23,28	
Gewäss. dopp. phosphors. Amm.	1	116	100,00	

Nicht ganz so leicht in Wasser löslich, wie *a*. MITSCHERLICH.

Stickstoff und Schwefel.

Eine Verbindung, blofs aus Stickstoff mit Schwefel bestehend, ist nicht bekannt. Früher glaubten GIMBERNAT und MONHEIM, ein solches Schwefelstickgas in dem Achner Mineralwasser annehmen zu müssen, was dann durch BERZELIUS u. HEDENBERG, durch GEHLEN und durch MONHEIM selbst widerlegt wurde (*Scher. J.* 10, 103; *Schw.* 1, 263; 2, 158 u. 163; 4, 169; 5, 181; 6, 113). So möchte das von GRANVILLE (*Schw.* 35, 170) aus der Unterleibshöhle eines unter Anschwellung des Körpers Verstorbenen erhaltene und für Schwefelstickgas ausgegebene Gas ebenfalls blofs mit wenig Hydrothionsäure gemengtes Stickgas seyn.

A. Gewässerte schwefelsaure untersalpetrige Säure.

Bildung. 1. Beim Zusammenmischen der liquiden salpetrigen Säure mit Vitriolöl bilden sich 4seitige Säulen, doch bleibt ein Theil des Gemisches flüssig, GAY-LUSSAC. — 2. Läfst man die aus 24 rauchendem Vitriolöl entwickelten Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure in eine Vorlage treten, welche 1 rauchende Salpetersäure enthält, so erzeugt sich eine ähnliche Verbindung neben einer flüssigen, DÖBEREINER. — 3. Rauchendes Vitriolöl absorbirt nicht das Stickoxydgas, hingegen die durch Hinzutreten von Sauerstoffgas entstehende (unter-)salpetrige Säure, und bildet mit ihr einen festen Körper, der sich durch einen mit Glasstücken zum Theil gefüllten Trichter von der Flüssigkeit scheiden läfst. BERZELIUS. — 4. Schwefligsaures Gas wirkt bei abgehaltenem Wasser

weder auf Stickoxydgas ein, noch auf den beim Hinzulassen von Sauerstoffgas sich bildenden salpetrigsauren Dampf; wenig Wasser bringt dann die Verdichtung zu dieser Verbindung hervor. DAVY. (Hierauf beruht die Darstellung der englischen Schwefelsäure durch Verbrennen des mit Salpeter gemengten Schwefels, wo das sich aus dem Salpeter entwickelnde Stickoxydgas an der Luft zu salpetriger Säure wird, und diese ihr viertes M.G. Sauerstoff wieder an die schweflige Säure abtritt).

Eigenschaften. Weiße, feste, in 4seitigen Säulen, oder körnig, oder federartig krystallisirte, eisartige Masse. Schmilzt bei gelinder Erwärmung wie Fett, nimmt beim Erkalten wieder ein krystallinisches Gefüge an. Dampft weniger stark an der Luft, als die wasserfreie Schwefelsäure.

Enthält nach BERZELIUS 4 M.G. Schwefelsäure gegen 1 M.G. salpetrige Säure, nach DAVY 4 Maaſs schwefligsaures Gas gegen 3 Maaſs salpetrigsauren Dampf und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ M.G. Wasser. — Diese Angaben wurden vor Entdeckung der untersalpetrigen Säure mitgetheilt.

Zersetzungen. 1. Durch Erhitzen in einer Retorte in Salpetergas, und wasserhaltige schwefelsaure Salpetersäure. BERZELIUS. — 2. Wasser entwickelt aus der Verbindung unter Erhitzung und starkem Aufbrausen Stickoxydgas und salpetrige Säure, und bildet mit ihr, je nach seiner Menge, eine grüne, blaue oder farblose Flüssigkeit, die aus wasserhaltiger Schwefelsäure und salpetriger Salpetersäure besteht. CLEMENT u. DESORMES (*Ann. Chim.* 59, 329; auch *N. Gehl.* 4, 457); DALTON (*in s. N. System* 2, 200); DAVY (*in s. Elem.* 1, 249); DÖBEREINER (*Schw.* 8, 239); BERZELIUS (*Gilb.* 50, 388); GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 1, 394).

In mehreren Fällen erhält man beim Zusammentreffen von Stickoxydgas, schwefligsaurem Gas, Sauerstoffgas und Wasser eine violblaue Verbindung. Ist diese vielleicht wasserhaltendes schwefelsaures Stickoxyd?

Eine Auflösung der festen Verbindung in Vitriolöl scheint man nach DÖBEREINER zu erhalten, wenn man 3 wasserfreie Schwefelsäure oder rauchendes Vitriolöl mit 1 rauchender Salpetersäure theilweise destillirt. Die Verbindung bleibt dann in der Retorte als eine in der Kälte farblose, in der Hitze goldgelbe, ölartige schwachriechende Flüssigkeit, von 1,887 spec. Gewicht.

Destillirt man sie zur Hälfte über, so enthält das Uebergegangene weniger salpetrige Säure, als das Zurückbleibende. — Mit

Wasser verhält sie sich, wie die feste Verbindung, unter Erhitzung Stickoxydgas entwickelnd. — Kalihydrat, Kalk und Bittererde bewirken damit Erhitzung, entwickeln unter starkem Aufbrausen salpetrigsauren Dampf, und erzeugen ein schwefelsaures Salz. — Mit Salpeter erhitzt, schäumt sie gewaltig auf, unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe. — Phosphor entzündet sich in ihr bei 62° unter Aussprühen rother Funken. — Bei der Destillation mit Schwefel erhält man Salpetergas, schwefligsaures Gas und ein weifses Sublimat. — Schwefelwasserstoffgas schlägt anfangs roth-, dann gelbgefärbten Schwefel nieder, unter starker Entwicklung von schwefligsaurem Gase; hinterher hinzugefügtes Wasser entwickelt Salpetergas und Stickgas. — Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber oxydiren sich in der Flüssigkeit, und färben sie theils purpurroth (am schönsten Schwefeleisen), theils violblau (am schönsten Kupfer). — Salzsaures Eisenoxydul wird dadurch dunkelblau und undurchsichtig. — Die Flüssigkeit zersetzt sich auch mit Stärkmehl, Zucker, Weingeist und Schwefeläther. Döbereiner, a. a. O.

Nach Berzelius erhält man *wasserhaltende schwefelsaure Salpetersäure* als Rückstand bei der Destillation der wasserhaltenden schwefelsauren untersalpetrigen Säure. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; spec. Gewicht 1,94 bis 1,96. — Sie löst die Metalle unter Entwicklung von Salpetergas auf. Durch Destillation lassen sich die beiden Säuren nicht trennen, wenn man sie nicht mit mehr Wasser verdünnt hat. — Ob diese Verbindung nicht vielleicht mit der oben beschriebenen flüssigen Verbindung übereinkomme, müssen erst weitere Versuche entscheiden.

B. a. Hydrothionsaures Ammoniak.

Schwefelammonium von Berzelius. — Man läfst Ammoniakgas mit hydrothionsaurem Gase in einem mit Eis umgebenen Gefäfse zusammentreffen. Krystallisirt in farblosen Nadeln und Blättchen; verdampft und sublimirt sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur; riecht durchdringend nach Ammoniak und Hydrothionsäure. — Wird an der Luft schnell gelb durch Bildung von hydrothionigsaurem Ammoniak. Thénard. — Das Salz bildet mit Wasser eine farblose Auflösung; man erhält diese, indem man durch wässriges Ammoniak bei abgehaltenem Luftzutritt hydrothionsaures Gas leitet, oder, nach Berzelius, durch Destillation von Einfach-Schwefel-Kalium mit überschüssigem Salmiak und mit Wasser. — Wahrscheinlich ist ein *einfach-* und ein *doppelt hydrothionsaures Ammoniak* zu unterscheiden.

b. Hydrothionigsaures Ammoniak.

In fester Gestalt, mit hydrothionsaurem Ammoniak gemengt, erhält man es beim Hindurchtreiben des Ammoniakgases mit Schwefeldämpfen durch eine glühende Röhre. Mit wenig Wasser verbunden, wird es durch Digeriren des wässerigen hydrothionsauren Ammoniaks mit Schwefel dargestellt. — Dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit, von sehr unangenehmen, durchdringenden Geruche.

Die *flüchtige Schwefelleber, Spiritus sulphuratus Beguini, Liquor fumans Boylii* möchte als ein wässeriges Gemisch von hydrothion- und hydrothionig-saurem Ammoniak zu betrachten seyn. Man erhält sie durch Destillation von 1 Schwefel mit 2 Salmiak *und* 2 bis 3 Kalk. Selbst, wenn alle diese Ingredienzien *wasserfrei sind*, so erhält man den Liquor; hier kann also der zur Bildung der hydrothionigen Säure nöthige Wasserstoff bloſs von der Salzsäure herrühren, während sich Chlorcalcium bildet und der Sauerstoff des Kalks mit einem Theil Schwefel Schwefelsäure erzeugt, die von unzersetztem Kalk gebunden wird. vgl. E. (*Crell chem. J.* 1, 56), welcher von 1 Salmiak 1 Destillat erhielt, und Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 6, 42). Bei Anwendung gelöschten Kalks erhält man das Product reichlicher, aber schwächer. — Das Destillat ist dunkelgelb, an der Luft rauchend, besonders das zuerst übergehende, welches einen Ueberschuſs von Ammoniak enthält, vermag noch mehr Schwefel zu lösen, und verwandelt sich dadurch in eine ölige, nicht mehr rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen Theil des Schwefels niederschlägt.

c. Unterschwefligsaures Ammoniak.

Seine Auflösung liefert beim Abdampfen nach Herschel eine weiche, aus kleinen Nadeln bestehende Masse; nach Zeise (*Schw.* 41, 183) weiſse, glänzende, sehr leicht in Wasser lösliche Schuppen.

d. Schwefligsaures Ammoniak.

Schwefligsaures Gas wird im Woulfe'schen Apparat durch wässriges Ammoniak geleitet; die Verbindung erfolgt unter Erhitzung. — Durchsichtige 6seitige Säulen mit 6seitigen Pyramiden, von frischem, stechenden, etwas schwefligen Geschmacke.

Enthält nach Fourcroy u. Vauquelin 29,07 Ammoniak, 60,06 schweflige Säure und 10,87 Wasser.

Auf dem Feuer verknistert es gelinde, wird weich, ohne zu schmelzen, giebt wenig Ammoniak und Wasser, und sublimirt sich alsdann als ein *saures Salz.* — Wird an der Luft anfangs weich, dann wieder hart, indem es in schwefelsaures Ammoniak verwandelt ist. Salpetersäure zersetzt es unter Entwicklung von Stickoxyd- und schwefligsaurem Gase in schwefelsaures und salpetersaures Ammoniak; Chlor unter Abscheidung von schwefligsaurem Gase in schwefelsaures und salzsaures Ammoniak. — Das Salz löst sich in 1 Wasser von 12° unter beträchtlicher Kälteerzeugung auf; noch leichter in heifsem. Die Auflösung verliert durch Kochen Ammoniak. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Crell Ann.* 1800, 2, 415).

e. Schwefelsaures Ammoniak.

α. Einfach. — *GLAUBER's geheimer Salmiak, Sal ammoniacum secretum Glauberi.* — Findet sich natürlich als *Mascagnin.* — Wird erhalten durch Zersetzung des kohlensauren oder salzsauren Ammoniaks mittelst der Schwefelsäure. Bildet mit 2 M.Gewichten Wasser durchsichtige Krystalle, welche hinsichtlich der Form und der Winkel völlig mit denen des schwefelsauren Kali's übereinkommen. BERNHARDI (*N. Gehl.* 8, 413 und *N. Tr.* 9, 2, 25) und BEUDANT. Von scharfem bittern Geschmack.

	M.G.			Berzelius	Kirwan
Ammoniak	1	17	22,7	22,6	14,24
Schwefelsäure	1	40	53,3	53,1	54,66
Wasser	2	18	24,0	24,3	31,10
Kryst. einf. schwefels. Amm.	1	75	100,0	100,0	100,00

Das möglichst trockene Salz enthält nach URE 0,13, also 1 M.G. Wasser.

Beim Erhitzen dieses Salzes entwickelt sich unter Verknistern Ammoniak, dann Wasser und Stickgas, dann sublimirt sich schwefligsaures und wenig schwefelsaures Ammoniak. — Es giebt, durch eine glühende Röhre geleitet, Wasser, Schwefel und Stickgas. DAVY. — Wird an der Luft etwas feucht; löst sich in 2 kaltem, in 1 kochendem Wasser auf.

β. Saures. — Krystallisirt in dünnen Rauten, oder schuppig; schmeckt sauer und bitterlich. Zerfliefst langsam an der Luft. Löst sich in 1 kaltem Wasser auf. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 25).

f. Schwefelkohlenstoff-Ammoniak.

Schwefelalkohol verwandelt sich durch Absorption des Ammoniakgases in ein gelbes, nicht krystallinisches Pulver, welches begierig das Wasser anzieht, und sich dadurch in Ammoniak, Hydrothionsäure und Kohlensäure verwandelt. BERZELIUS u. MARCET. Sollte nicht vielleicht schon bei dem Zusammentreten des Schwefelkohlenstoffs mit Ammoniak im trockenen Zustande eine wechselseitige Zersetzung eintreten?

g. Hydrothio-carbonsaures Ammoniak.

Rothwerdendes Salz von ZEISE. — Bildung *S.* 324. Man mischt 10 Maafs mit trocknem Ammoniakgas gesättigten Weingeist mit 1 Maafs Schwefelkohlenstoff, setzt das Gemisch, wenn es eine braungelbe Farbe angenommen hat, in eiskaltes Wasser, giefst die Mutterlauge von dem krystallisirten Salze (damit es nicht mit Krystallen von hydrothion-schwefelblausaurem Ammoniak verunreinigt werde) nach 1 Stunde ab, wäscht es einige Mal mit kaltem Weingeist, dann mit Aether ab, prefst es schnell zwischen Fliefspapier aus, und bewahrt es in einem gut schliefsenden Gefäfse.

Das Salz ist blafsgelb und krystallisirt. An der Luft verdampft es in einigen Tagen gänzlich; es läfst sich bei Abwesenheit von Feuchtigkeit gröfstentheils unverändert sublimiren, doch scheint sich dabei etwas hydrothionsaures Ammoniak zu bilden.

Das mit Weingeist befeuchtete Salz wird an der Luft augenblicklich dunklergelb und in wenigen Secunden roth; das mit Aether gewaschene und gut ausgeprefste behält seine gelbe Farbe an der Luft 5 Minuten lang, in gut verschlossenen Gefäfsen noch länger. Die wässerige Lösung entfärbt sich an der Luft und giebt einen grauen, Kohlenstoff haltenden Niederschlag, ohne dafs sich jedoch Schwefelblausäure

erzeugt. Wässriges Kali, mit dem Salze bis zur Trockne destillirt, giebt einen Rückstand von schwefelblausaurem Kali. Mit Kalkmilch versetzt, liefert es viel gelbes Pulver neben einer Lösung, welche noch Hydrothiocarbonsäure enthält. Salzsäure und Schwefelsäure entfärben augenblicklich die rothe wässerige Lösung dieses Salzes, und machen sie durch abgeschiedene (bei Ueberschuſs der stärkeren Säuren sich wieder lösende) Hydrothiocarbonsäure milchig; ist die wässerige Lösung concentrirt, so entwickelt sich auch Hydrothionsäure, und es scheidet sich etwas Schwefelartiges ab. Mäſsig verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure scheidet die reine Hydrothiocarbonsäure aus, ohne Entwicklung von schwefliger Säure (*S.* 327). In verschlossenen Gefäſsen mit Weingeist hingestellt, zersetzt sich das Salz in Hydrothionsäure und in hydrothion-schwefelblausaures Ammoniak. (2 M.Gewichte Hydrothiocarbonsäure enthalten 2 Kohlenstoff, 6 Schwefel und 2 Wasserstoff; 1 Ammoniak enthält 1 Stickstoff und 3 Wasserstoff; es bildet sich aus 1 Stickstoff, 2 Kohlenstoff, 3 Schwefel und 2 Wasserstoff 1 M.G. Hydrothion-Schwefelblausäure, welche sich mit 1 M.G. unzersetztem Ammoniak vereinigt; und 3 Schwefel bilden mit 3 Wasserstoff Hydrothionsäure).

Das Salz wird an der Luft feucht, und löst sich sehr leicht in Wasser auf. Der 8fachen Wassermenge ertheilt es eine rothe, einer gröſsern Menge eine braune, einer noch gröſsern eine gelbe Farbe. Die Auflösung hält sich in verschlossenen Gefäſsen sehr lange, nur geht das Roth in Rothbraun über. Wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Zeise (*Schw.* 41, 105).

h. Xanthonsaures Ammoniak.

Durch Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks mit Xanthonsäure. Läſst sich unverändert sublimiren. Sehr leicht in Wasser löslich. Zeise (*Schw.* 41, 172).

C. a. Schwefelcyan.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Cyanquecksilber mit Schwefel bildet sich nach Davy Schwefelcyan. — 2. Beim Erhitzen von Cyankalium oder Cyan-Eisenkalium mit Schwe-

fel, deſsgleichen beim Glühen stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali und mit Schwefel oder schwefelsaurem Kali erzeugt sich Schwefelcyan-Kalium. Porret. — 3. Cyangas, über erhitztes Schwefelbaryum geleitet, wird ohne Abscheidung von Schwefel absorbirt, und bildet eine braune, sehr schmelzbare Masse (von Schwefelcyan-Baryum?), deren farblose wässerige Lösung die Eisenoxydsalze braun färbt. Gay-Lussac. Fünffach-Schwefel-Kalium, in Cyangas geglüht, verwandelt sich unter Entwicklung von Schwefel in farbloses Schwefelcyan-Kalium; Doppelt-Schwefelkalium, ohne alles Freiwerden von Schwefel. Wöhler. — 4. Cyangas, durch wässriges hydrothionigsaures Kali geleitet, giebt einen Niederschlag von Schwefel und von Stickkohlenstoff, während die übrige Flüssigkeit schwefelblausaures Kali enthält, und daher beim Abdampfen Schwefelcyan-Kalium läſst. Mit wässerigem einfach-hydrothionsauren Kali bildet das Cyangas ein Gemisch von blausaurem und von schwefelblausaurem Kali (weil der Schwefel nur hinreicht, um die Hälfte der, zur Sättigung des Kali's erforderlichen Säure in Schwefelblausäure zu verwandeln); ist es doppelt-hydrothionsaures Kali, so erzeugt sich auſserdem noch hydrothionsaures Cyan. Wöhler. — 5. Beim Erhitzen von Berlinerblau mit Schwefel erzeugt sich Schwefelblausäure. A. Vogel. — 6. Beim Kochen des blausauren Kali's mit Schwefel bildet sich schwefelblausaures Kali. Porret. — 7. Beim Zusammenbringen des blausauren Quecksilberoxyds mit hydrothionigsaurem Kali bildet sich schwefelblausaures Kali neben Schwefelquecksilber, und bei fortgesetztem Kochen des Berlinerblau's mit hydrothionigsaurem Kali neben hydrothionsaurem Eisenoxydul. Porret. — 8. Bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch wässeriges oder weingeistiges Ammoniak (*S.* 325) bildet sich schwefelblausaures Ammoniak. Zeise.

Nach Porret erzeugt sich keine Schwefelblausäure: Beim Zusammenbringen der Hydrothionsäure mit Cyan, Blausäure, blausaurem Ammoniak und blausaurem Quecksilberoxyd; — beim Zusammenbringen der hydrothionigen Säure, oder des Schwefels, oder des Schwefelkohlenstoffs mit den 3 letzteren Materien; und des hy-

drothionsauren Ammoniaks mit blausaurem Ammoniak oder blausaurem Quecksilberoxyd.

Das Schwefelcyan ist nicht für sich bekannt.

	M.G.			Berzelius
Stickstoff	1	14	24,14	24,28
Kohlenstoff	2	12	20,69	20,63
Schwefel	2	32	55,17	55,09
Schwefelcyan	1	58	100,00	100,00

Verbindungen. a. Mit Wasserstoff zu Schwefelblausäure.

b. Mit den Metallen zu *Schwefelcyan-Metallen.* Sie bilden sich theils nach dem bei der Bildung des Cyans Angeführten, theils beim Zusammenbringen von Schwefelblausäure mit Metalloxyden, mit welchen sie sich bald bei gewöhnlicher Temperatur, bald beim Erhitzen in Wasser und in Schwefelcyan-Metall zersetzt. Die Schwefelcyan-Metalle zersetzen sich gröſstentheils oder alle in der Glühhitze, Stickgas, Cyan und Schwefelkohlenstoff entwickelnd, während, oft noch mit Kohle gemengtes, Schwefelmetall zurückzubleiben pflegt. Die meisten derselben lösen sich in Wasser auf; nach der *S.* 244 angenommenen Ansicht, sofern sich das Schwefelcyan durch Aufnahme von Wasserstoff des Wassers in Schwefelblausäure, und das Metall durch Sauerstoff des Wassers in Metalloxyd verwandelt. Wässrige Schwefelsäure entwickelt aus mehreren Schwefelcyan-Metallen Schwefelblausäure.

b. Schwefelblausäure.

Porret's sulphuretted chyazic acid, Grotthuss's Anthrazothionsäure. — Findet sich im Speichel des Menschen und Schafs.

Bildung. 1. Bei der Auflösung eines Schwefelcyan-Metalls in Wasser. — 2. In den bei der Bildung des Schwefelcyans genannten Fällen Nro. 4 bis 8.

Darstellung und Eigenschaften. Zersetzt man in einer Glasröhre trocknes Halb-Schwefelcyan-Quecksilber durch hindurchgeleitetes trocknes hydrothionsaures oder salzsaures Gas, so setzt sich die Schwefelblausäure an die Röhre als eine farblose ölige Flüssigkeit an, welche in der Kälte zu einer strahligen Masse zu krystallisiren scheint, sich aber schnell in

Blausäuredampf und geschwefelte Schwefelblausäure zersetzt. Wöhler.

	M.G.			Berzelius	Grotthuſs
Stickstoff	1	14	23,73	23,85	19,7
Kohlenstoff	2	12	20,34	20,30	8,5
Schwefel	2	32	54,24	54,17	67,3
Wasserstoff	1	1	1,69	1,68	4,5
Schwefelblausäure	1	59	100,00	100,00	100,0

Nach Porret enthält sie 0,348 (1 M.G.) Blausäure auf 0,652 (4 M.G.) Schwefel.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige Schwefelblausäure.* — 1. Man destillirt schwefelblausaures Kali mit Schwefelsäure, oder besser Phosphorsäure, und Wasser. A. Vogel nimmt auf 1 schwefelblausaures Kali, in 1 Wasser gelöst, $^3/_4$ Vitriolöl oder Phosphorsäure, mit $^3/_4$ Wasser verdünnt; bei Anwendung von Schwefelsäure geht zuletzt Schwefel oder geschwefelte Schwefelblausäure und hydrothionigsaures Ammoniak über; auch bleibt in der Retorte ein gelbes Pulver, welches wahrscheinlich geschwefelte Schwefelblausäure ist, um so mehr, je concentrirter und überschüssiger die Schwefelsäure angewandt wird. — 2. Man fällt schwefelblausaures Kali durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder Silberoxyd, wäscht den Niederschlag gut aus, vertheilt ihn, ohne ihn zuvor zu trocknen, in Wasser, zersetzt ihn durch einen Strom von hydrothionsaurem Gas, filtrirt und entfernt den Ueberschuſs der Hydrothionsäure entweder durch behutsames Abdampfen, oder durch theilweises Zusetzen von noch aufgespartem Niederschlage. Berzelius.

Farblose Flüssigkeit, deren höchstes spec. Gewicht 1,022 beträgt; gefriert bei — 12,5° in 6seitigen Säulen, siedet bei 102,5°. Riecht stechend, der starken Essigsäure ähnlich, röthet stark Lackmus, schmeckt sehr sauer, wirkt giftig, wie die Blausäure, färbt Eisenoxydsalze dunkelroth, und röthet deſshalb schon Papier und Korkstöpsel. Porret, Vogel.

Durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zersetzt sie sich nur zum Theil, und zwar, ohne Absatz von Kohle, in Schwefel (oder geschwefelte Schwefelblausäure?), Blausäure und etwas Ammoniak; enthält die Röhre Eisen, so entwickelt sich Blau- und Hydrothion-Säure, und es bleibt Schwefeleisen. A. Vogel. — Am Sonnenlichte setzt die Säure

allen Schwefel ab. Vogel. — Im Kreise der Voltaischen Säule sammelt sie sich unzersetzt am positiven Pole. Porret. — Bei jedesmaliger Destillation läfst sie etwas Schwefel (geschwefelte Schwefelblausäure?) zurück, Porret. — Beim Verdampfen an der Luft wird sie gelb, und läfst ein gelbes Pulver fallen, welches mit Kali Ammoniak entwickelt. — Chlor zersetzt die Schwefelblausäure gänzlich, ohne alle Fällung von Schwefel, in Blau-, Salz- und Schwefel-Säure. — Iod entwickelt in der Hitze Blausäure, und wird zu hydriodiger Säure und zu niederfallendem Iodschwefel. Vogel. — Erhitzte Salpetersäure erzeugt, unter Salpetergas- und Blausäure-Entwicklung, Schwefelsäure; ein Gemisch aus Salzsäure und chlorsaurem Kali erzeugt ebenfalls Blau- und Schwefel-Säure. Porret, Vogel. Nach Grotthuss dagegen erhält man beim Vermischen des schwefelblausauren Kali's mit chlorsaurem Kali und Salzsäure nichts, als Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak, so wie auch Salpetersäure mit schwefelblausaurem Ammoniak nach ihm keine Blausäure entwickelt. Auch nach Porret bildet sich durch stärkere Säuren öfters Ammoniak, sofern der dazu nöthige Wasserstoff vom Wasser geliefert wird. — Vitriolöl fällt aus der Schwefelblausäure Schwefel, Vogel; die Schwefelsäure zersetzt die Schwefelblausäure des schwefelblausauren Kali's zum Theil in Schwefel, schweflige Säure, Kohlensäure und Ammoniak. Grotthuss.

β. Die Schwefelblausäure erzeugt mit den Salzbasen die *schwefelblausauren Salze, Sulfocyanates.* Man erhält sie 1. durch Auflösen eines Schwefelcyan-Metalls in Wasser; 2. durch Zusammenbringen der wässerigen Schwefelblausäure mit einer Salzbasis; 3. durch die bei der Bildung des Schwefelcyans unter Nr. 4 bis 8 angeführten Verhältnisse. Mit mehreren Metalloxyden zersetzt sich die Schwefelblausäure bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelcyan-Metall und Wasser, und hier ist also die Erzeugung eines schwefelblausauren Metalloxyds unmöglich. Die schwefelblausauren Metalloxyde verwandeln sich theils schon bei der Krystallisation, theils bei stärkerem Erhitzen in Schwefelcyan-Metalle. Sie liefern weifse, in Wasser unauflösliche Niederschläge mit Kupferoxydsalzen,

denen ein Eisenoxydulsalz beigefügt ist, und mit Quecksilberoxydul-, Silberoxyd- und Goldoxyd-Salzen. Mit Eisenoxydsalzen bewirken sie eine dunkelgelbrothe Färbung. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie den stechenden Geruch der Schwefelblausäure. — Alle schwefelblausaure Salze sind leicht in Wasser, zum Theil auch in Weingeist löslich.

γ. Mit Schwefel. — δ. Mit Hydrothionsäure.

ε. Mit Weingeist und wahrscheinlich noch einigen anderen organischen Flüssigkeiten.

c. Geschwefelte Schwefelblausäure.

Bildet sich vorzüglich bei der Zersetzung der Schwefelblausäure durch verschiedene Veranlassungen. Wasserfreie Schwefelblausäure zerfällt von selbst in wenigen Minuten in Blausäure und in diese gelbe Substanz; aus der wässrigen bildet sich geschwefelte Schwefelblausäure. Beim Aussetzen an das Sonnenlicht, bei der Destillation für sich, beim Einwirken der Elektricität, indem sich die gelbe Substanz im Kreise der Voltaischen Säule am positiven Pole absetzt, und beim Erhitzen derselben mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlor; desgleichen beim Erhitzen von wässerigem schwefelblausauren Kali mit verdünnter Salpetersäure, oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. — Die wässrige Schwefelblausäure löst nach Porret in der Wärme etwas Schwefel auf, den sie beim Erkalten wieder fallen läfst. Ist das Niederfallende vielleicht geschwefelte Schwefelblausäure? — Beim Erhitzen von Schwefel in Blausäuredampf wird dieser absorbirt, und es bildet sich eine gelbliche feste Verbindung, welche sich jedoch in Wasser auflöst, die Bleisalze nicht fällt, und eigenthümliche Salze erzeugt. Berzelius (*Lehrbuch* 1825, 1, 650).

Darstellung. Man kocht verdünnte Salpetersäure mit wässerigem schwefelblausauren Kali, unterbricht jedoch das Kochen und filtrirt sogleich, sobald viel geschwefelte Schwefelblausäure niedergeschlagen ist, weil sie bei längerem Kochen wieder zerstört wird.

Eigenschaften. Nicht krystallinisches, pomeranzengelbes, geruchloses Pulver. — Enthält vielleicht auf 1 M.G. Schwefelblausäure 2 M.G. Schwefel, oder auf 1 M.G. Cyan und 1 Wasserstoff 4 Schwefel.

Zersetzungen. 1. Sie entwickelt, in einer Glasröhre erhitzt, viel Schwefel, und läfst einen schwarzen Rückstand,

der an der Luft wie Kohle verglimmt. — Wird durch Salpetersäure, unter Bildung von Schwefelsäure (und Blausäure?) zersetzt. — 3. Liefert beim Glühen mit Kupferoxyd 2 Maafse kohlensaures gegen 1 Stickgas. — 4. Liefert, im völlig trockenen Zustande mit Kalium erwärmt, unter lebhafter Entwicklung von Feuer und einem brennbaren Gase (Wasserstoff) ein gelbes Gemisch von Schwefelkalium und von Schwefelcyankalium. — 5. Scheint beim Kochen mit Wasser zersetzt zu werden. WÖHLER.

Verbindungen. Nicht in Wasser löslich.

α. In Vitriolöl löslich, daraus durch Wasser unverändert fällbar.

β. Mit den Salzbasen zu *geschwefelt - schwefelblausauren Salzen*. Die Verbindungen mit den fixen Alkalien sind im wässrigen Zustande gelb, im trockenen, wobei sich vielleicht geschwefelte Schwefelcyan-Metalle erzeugen, roth; sie entwickeln bei stärkerem Erhitzen Schwefel, und gehen dadurch in Schwefelcyan-Metalle über. Die geschwefelt-schwefelblausauren Alkalien lassen bei Zusatz einer stärkeren Säure ihre Säure als ein gelbes Pulver fallen; sie fällen die Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxydul- und Silber-Salze gelb, und röthen nicht die Eisenoxydsalze. WÖHLER.

γ. Wenig in Weingeist löslich.

d. *Hydrothion - Schwefelblausäure.*

Bildung. S. 325.

Darstellung und Eigenschaften. Man mischt hydrothionschwefelblausaures Ammoniak, welches in 3 Wasser gelöst ist, mit Schwefel- oder Salz-Säure, die mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, verdünnt hierauf schnell die Mischung mit einer noch gröfsern Wassermenge. Die Hydrothionschwefelblausäure fällt als eine wasserhelle ölige Flüssigkeit nieder (war die Wassermenge nicht richtig getroffen, so ist sie gefärbt und undurchsichtig). Dieses Oel hält sich unter der stark sauren Flüssigkeit einige Minuten, zersetzt sich jedoch während des Versuchs, es davon zu scheiden,

auch in dem Falle, wenn die Schwefelsäure zuvor mit Weingeist gemischt worden war. — Uebergiefst man das feste hydrothion-schwefelblausaure Ammoniak mit, sehr wenig verdünnter, Schwefelsäure, so scheidet sich eine weifse talgartige Materie ab, welche sich nicht in Wasser löst, aber bei einiger Berührung *mit* diesem sich zersetzt. — Mischt man, mit der 8fachen Wassermenge verdünnte, Schwefel- oder Salz-Säure mit dem in 12 Wasser gelösten Salze, so zeigt das Gemisch erst nach einigen Minuten eine von unten nach oben sich verbreitende Trübung; diese verschwindet bei weiterem Wasserzusatz, erscheint aber nach einiger Zeit wieder; dasselbe wiederholt sich bei weiterem Wasserzusatz; je verdünnter jedoch die Flüssigkeit ist, desto länger dauert es, bis sich die Trübung einstellt. Läfst man hierauf die Flüssigkeit 10 Stunden stehen, so setzt sich Schwefelkohlenstoff nieder. Zeise.

Nach Zeise's Versuchen und Vermuthung.

		M.G.		Oder:		M.G.	
Stickstoff	1	14	18,42	Schwefelblausäure	1	59	77,63
Kohlenstoff	2	12	15,79				
Schwefel	3	48	63,16	Hydrothionsäure	1	17	22,37
Wasserstoff	2	2	2,63				
Hydroth.Schwefelblaus.	1	76	100,00		1	76	100,00

Verbindung. Mit Salzbasen zu den *hydrothion-schwefelblausauren Salzen*. Die Salze der Alkalien zerfallen an der Luft durch Oxydation des Wasserstoffs der Hydrothionsäure in niederfallenden Schwefel und schwefelblausaures Alkali. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich. Sie geben mit Silbersalzen und mit Kupfersalzen einen gelben Niederschlag, und mit Bleisalzen und Quecksilberoxydsalzen einen weifsen, der bald gelb, röthlich, zuletzt schwarz wird. Zeise *).

*) Eine *besondere krystallinische Materie* erhielt Zeise, als er das in 200 Wasser gelöste hydrothion-schwefelblausaure Ammoniak so lange mit, durch 18 Wasser verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure versetzte, bis die Flüssigkeit sehr sauer reagirte, dann schnell in 12 Wasser gelöstes salz- oder schwefel-saures Eisenoxyd in kleinen Antheilen nur so lange zufügte, bis die Flüssigkeit einen röthlichgelben Schein annahm, nach dem Subsidiren decanthirte, den Niederschlag mit kaltem Wasser wusch und zwischen Fliefspapier ausprefste. Der Niederschlag bestand in weifsen, glänzenden Schuppen, denen der Boraxsäure ähnlich, luftbeständig, ohne bedeutenden Geruch, Lackmus schwach röthend. Salpetersalzsäure zersetzte den Niederschlag schwierig. Warmes Wasser entzog ihm Schwefelblausäure. Wässriges Kali löste ihn in der Kälte unvollständig, in der Hitze vollständig auf, und die gelbe Auflösung verhielt sich wie ein Gemisch von hydrothion-

e. *Hydrothionsaures Cyan?*

α. *Mit geringerem Gehalt an Hydrothionsäure.*

Cyangas und hydrothionsaures Gas wirken im trockenen Zustande nicht auf einander, PORRET, VAUQUELIN; bei Gegenwart von wenig Wasser verdichten sich 2 Maafs Cyangas mit 3 M. hydrothionsaurem zu durchsichtigen gelben Nadeln. Diese sind in Wasser löslich. Die Auflösung röthet nicht Lackmus, fällt von allen schweren Metallsalzen blofs die des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Palladiums, und zwar mit grauer oder brauner Farbe, erzeugt mit Eisensalzen kein Berlinerblau, und enthält weder gebildete Blau-, noch Schwefelblau-Säure, welche letztere sich jedoch beim Vermischen mit einem Alkali und dann mit einer Säure erzeugt. PORRET, GAY-LUSSAC.

Indem VAUQUELIN zu einem Gemenge von hydrothionsaurem und Cyan-Gas sogleich eine gröfsere Wassermenge liefs, so erhielt er unter schneller Absorption der Gase eine erst gelbe, dann braune, geruchlose, erst stechend, dann bitter, nicht sauer schmeckende Flüssigkeit, welche salpetersaures Silber und salzsaures Gold braun fällte (so dafs beim Silber der Geruch nach Cyan merklich wurde), welche Bleizucker erst nach langer Zeit als Schwefelblei fällte, wo-

oder hydrothionig-saurem, von hydrothion-schwefelblausaurem und von schwefelblausaurem Kali. Kalter Weingeist löste ziemlich viel von dem Niederschlage auf, und trübte sich dann durch Wasser.

Beim Erhitzen dieses Niederschlags in verschlossenen Gefäfsen erhielt ZEISE, neben andern Stoffen, Hydrothionsäure, hydrothiocarbonsaures Ammoniak und einen *graubraungelben Rückstand*, welcher letztere auch beim Erhitzen des hydrothion-schwefelblausauren Ammoniaks zurückbleibt. Derselbe ist in der Kälte gelblich oder graubraungelb, ziemlich hart, leicht zu pulvern. In der Hitze ist er dickflüssig und braun. In stärkerer Hitze scheint er sich theils unzersetzt zu sublimiren, theils zu zersetzen. Er läfst sich nur schwierig entzünden, und erzeugt dann schweflige Säure. Wässeriges Kali wirkt selbst in der Siedhitze schwach auf sein Pulver; aber beim Abdampfen desselben und stärkeren Erhitzen bildet sich eine Masse, aus welcher Wasser schwefelblausaures Kali aufnimmt. Erhitzte Salpetersäure zersetzt ihn nur schwierig. Vitriolöl erweicht ihn und scheint ihn bei geringer Erwärmung zu lösen. Wasser, Salzsäure und Weingeist wirken nicht auflösend.

Die Natur dieser beiden, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und vielleicht auch Wasserstoff haltenden Materien bedarf einer weiteren Aufklärung.

bei in der Flüssigkeit Blausäure blieb; welche, erst mit Eisenvitriol, dann mit Kali und dann mit Schwefelsäure versetzt, Berlinerblau erzeugte; und welche, in verschlossenen Gefäfsen sich selbst überlassen, eine braune Materie absetzte, und den Geruch der Blausäure annahm.

Nach PORRET soll sich, wenn sich das hydrothionsaure Gas mit überschüssigem Cyangas verdichtet, eine rothbraune Verbindung erzeugen, welche sich nur zum Theil in Wasser löst, jedoch zu einer Flüssigkeit, die sich wie die Auflösung der gelben Nadeln verhält.

β. Mit gröfserem Gehalt an Hydrothionsäure.

Bildung und Darstellung. 1. Cyangas verdichtet sich mit überschüssigem hydrothionsauren Gas zu braunen undurchsichtigen Nadeln. — 2. Leitet man Cyangas durch hydrothion- oder hydrothionig-saures Ammoniak, so wird es reichlich absorbirt; es scheidet sich dieselbe Verbindung erst satt pomeranzengelb, dann dunkler gefärbt ab; die übrige Flüssigkeit ist schwarzbraun, und giebt bei Zusatz einer Säure, z. B. der Essigsäure, noch einen reichlichen Niederschlag derselben Materie. Beim Hindurchleiten von Cyangas durch wässerigen hydrothionsauren Baryt erhält man ebenfalls eine schwarzbraune Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure die braune Substanz fällt. — 3. Sättigt man Weingeist erst mit Cyangas, dann mit hydrothionsaurem Gas, so wird er dunkelgelb, und setzt viele kleine gelbrothe Krystalle dieser Materie ab. — 4. Auch wenn beide Gase in einem wasserhaltigen Gefäfse zusammentreten, und durch Schütteln ihre Absorption befördert wird, so färbt sich das Wasser bald gelb, und setzt immer mehr von dieser Materie in gelbrothen krystallinischen Flocken ab, die sich durchs Filter und Auswaschen mit kaltem Wasser von der sich immer zugleich erzeugenden, jedoch aufgelöst bleibenden Verbindung *α* scheiden, und durch Auflösen in heifsem Weingeist und Erkälten krystallinisch erhalten lassen. WÖHLER.

Eigenschaften. Gelbrothe, glänzende, undurchsichtige, kleine Krystalle.

	Wahrscheinliche Zusammensetzung M.G.			Wöhler ungefähr	Oder:	M.G.		
Stickstoff	1	14	23,33		Cyan	1	26	43,33
Kohlenstoff	2	12	20,00					
Schwefel	2	32	53,34	53	Hydrothion-Säure	2	34	56,67
Wasserstoff	2	2	3,33					
Dopp. hydrothions. Cyan	1	60	100,00			1	60	100,00

Zersetzungen. 1. Bei gelindem Erhitzen sublimirt sich der kleinere Theil unzersetzt, während sich der gröſsere schwärzt, hydrothionsaures Ammoniak entwickelt und Kohle läſst. — 2. Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer entwickelt sich viel Ammoniakgas. — 3. Beim Glühen mit Kupferoxyd werden 2 Maaſse kohlensaures Gas gegen 1 M. Stickgas in Freiheit gesetzt. — 4. Beim Erhitzen mit reinem oder kohlensaurem Kali bildet sich ein Gemisch von hydrothionsaurem und von schwefelblausaurem (nicht auch von blausaurem? Gm.) Kali. — 5. Mit salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sich, unter Freiwerden von Salpetersäure und Cyan, Schwefelsilber und Wasser.

Verbindungen. 1. Kaltes Wasser löst nur sehr wenig auf; kochendes eine gröſsere Menge, die wieder herauskrystallisirt.

2. Vitriolöl giebt damit eine gelbe Lösung, welche bei Wasserzusatz die unveränderte Substanz fallen läſst.

3. Mit einigen Salzbasen. Namentlich löst sie sich unzersetzt in kaltem wässrigen Kali, und ihre wässrige Lösung fällt zwar nicht die Eisen- und Zink-Salze, aber die Bleisalze gelb, die Kupfersalze schwarzgrün, und die Quecksilberoxydsalze weiſs. Die meisten dieser Verbindungen zersetzen sich in der Wärme, vorzüglich durch Bildung von Schwefelmetall*).

4. In Weingeist löslich. Wöhler.

Stickstoff und Selen.

A. Hydroselensaures Ammoniak.

Ammoniakgas verdichtet sich mit hydroselensaurem Gase zu einem weiſsen Nebel, dann zu einer blaſsrothen, nicht

*) Ueber noch eine andere, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und vielleicht Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltende, noch genauer zu bestimmende Verbindung s. Gay-Lussac u. Liebig (*Ann. Chim. Phys.* 25, 309) und Liebig (*Kastn. Arch.* 6, 527).

krystallinischen Masse, die sich in Wasser mit rother Farbe löst. Die rothe Färbung ist wahrscheinlich von etwas Luft, welche Dehydrogenation bewirkte, abzuleiten. Berzelius.

Ammoniakgas und wässeriges Ammoniak wirken nicht auf das Selen ein. Destillirt man ein Gemenge aus Selencalcium und Salmiak, so geht neben Ammoniakgas und Selen eine rothe, stark hepatisch riechende Flüssigkeit über, welche durch Vermischen mit viel Wasser roth getrübt wird, und beim Aussetzen an die Luft sich in entweichendes Ammoniak und Wasser und in niederfallendes Selen zersetzt. Berzelius. Wahrscheinlich ist diese Flüssigkeit als hydroselenigsaures Ammoniak zu betrachten, d. h. als hydroselensaures Ammoniak, welches noch mehr Selen aufgelöst hat.

B. Selensaures Ammoniak.

a. Einfach. — Man löst die Säure in concentrirtem wässerigen Ammoniak, so daſs sie etwas vorwaltet, und läſst die Lösung an einem kühlen Orte krystallisiren. — 4seitige Säulen, geschoben 4seitige Tafeln und federartige Krystalle. — Entwickelt beim Erhitzen unter lebhaftem Aufschäumen zuerst Wasser und Ammoniak, dann Wasser und Stickgas nebst wenig, theils in Wasser gelöstem, theils trocknem sublimirten 4fach-selensauren Ammoniak, und läſst geschmolzenes Selen. An der Luft zerflieſsend.

b. Doppelt. — Durch Auflösen des Salzes *a* in Wasser und freiwilliges Verdampfen, wobei Ammoniak entweicht. — Luftbeständige Nadeln.

c. Vierfach. — Durch nochmaliges Abdampfen von *b*, oder durch Hinzufügen von Säure. — Nicht krystallisirbar, an der Luft zerflieſsend. Berzelius.

C. Selencyan und Selenblausäure.

Bloſs in Verbindung mit Kalium und Kali bekannt.

Stickstoff und Iod.

A. Iodstickstoff.

Man bringt gepulvertes Iod oder Chloriod im Minimum mit wässrigem oder kohlensaurem Ammoniak zusammen, und filtrirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab. s. Zersetzung des Ammoniaks Nro. 3, c, *S.* 450. — Bräunlichschwarzes Pulver.

	M.G.	Nach Gay-Lussac's Annahme	
Stickstoff	1	14	3,6
Iod	3	375	96,4
Iodstickstoff	1	389	100,0

Zersetzt sich mit heftigem Knall und mit, in der Dunkelheit bemerkbarem, violetten Lichte in Stickgas und Iod durch den geringsten Stofs, durch Erhitzung, oft schon von selbst beim Trocknen; im feuchten Zustande verpufft es nur bei starkem Stofs. — Wasser in gröfserer Menge, besonders kochendes, Salzsäure, wässeriges hydriodsaures Ammoniak und wässeriges Kali lösen allmälig das Iod dieser Verbindung auf, unter Entwicklung des Stickgases.

B. a. Iodhaltende wässerige Salpetersäure.

Die erhitzte Salpetersäure löst etwas Iod auf, welches jedoch in der Kälte wieder in kleinen Nadeln niederfällt.

b. Iodsaure Salpetersäure.

Salpetersäure bildet mit der concentrirten wässrigen Lösung der Iodsäure platte rhomboidale Krystalle, welche sich in geringer Hitze theils sublimiren, theils in Salpetersäure, Iod und Sauerstoffgas zersetzen. Davy.

C. a. Iodammoniak.

Trocknes Iod verwandelt sich durch Absorption des trockenen Ammoniakgases in eine schwärzlichbraune, metallischglänzende, sehr zähe Flüssigkeit, deren Glanz und Zähigkeit bei einem Ueberschufs von Ammoniak abnimmt. — Beim Erhitzen entwickelt sie eine mit Ammoniak überladene Flüssigkeit, und verdampft dann unzersetzt mit violetter Farbe. — Beim Zufügen von Wasser zersetzt sie sich in Iodstickstoff und hydriodsaures Ammoniak. — In Weingeist auflöslich.

b. Hydriodsaures Ammoniak.

Bildet sich, in Wasser aufgelöst, bei der Darstellung des Iodstickstoffs. Kann nach mehreren der beim Iodkalium angegebenen Methoden erhalten werden. Scheint in Würfeln

zu krystallisiren. Verdampft bei Abhaltung von Sauerstoffgas unzersetzt. Die Auflösung tritt an den Sauerstoff der Luft Wasserstoff ab, und wird zu gelbem *hydriodigsauren Ammoniak*.

c. Iodsaures Ammoniak,

Durch unmittelbare Vereinigung der 2 Bestandtheile. — Weifs, körnig, auf glühenden Kohlen heftig mit violettem Rauche verpuffend. — In Wasser sehr wenig auflöslich. Vauquelin.

D. Iodcyan.

Cyaniod, Cyanure d'iode.

Bildung. Beim Erhitzen des Cyanquecksilbers oder *Cyansilbers* mit Iod bildet sich Iodcyan und Iodmetall. Cyangas scheint sich mit Ioddampf nicht zu verdichten.

Darstellung. Man mengt 2 Cyanquecksilber mit 1 Iod im möglichst trockenen Zustande genau, aber schnell, und erwärmt das Gemenge allmälig und gelinde entweder in einer mit Vorlage versehenen Retorte, oder in einem weithalsigen Kolben, dessen Mündung unter eine mit einer Glasplatte verschlossene Glocke leitet, oder mit einer hohlen Glaskugel bedeckt ist, die, so oft sie mit Sublimat gefüllt ist, mit einer andern vertauscht wird. — Vom rothen Iodquecksilber, welches sich besonders gegen das Ende der Operation dem Iodcyan beimengt, reinigt man dasselbe durch nochmalige Sublimation im Wasserbade oder an der Sonne, was sehr langsam erfolgt. Giebt es, erst mit concentrirtem wässerigen Kali, dann mit Salpetersäure übersättigt, keinen Niederschlag von Iodquecksilber, so ist es frei hiervon.

Eigenschaften. Weifse, lange, sehr zarte und lockere Nadeln, feder- und sternförmig vereinigt. Sinkt in Vitriolöl schnell zu Boden. Verdampft erst weit über 100°, ohne alle Zersetzung. Riecht höchst durchdringend und stechend, zugleich nach Iod und Cyan; reizt die Augen stark zu Thränen; schmeckt äufserst beifsend (bei Gehalt an Iodquecksilber metallisch); entfärbt Lackmus- und Curcuma-Papier, und röthet, auch in Wasser gelöst, nicht Lackmus; wirkt sehr giftig durch Iod und Cyan zugleich.

		M.G.			Serullas
Cyan	1	26	17,22		
Iod	1	125	82,78		80,66
Iodcyan	1	151	100,00		

Zersetzungen. 1. Auf glühenden Kohlen, SERULLAS, oder beim Hindurchleiten durch eine glühende Glasröhre, WÖHLER, entwickeln sich die violetten Dämpfe des Iods. — 2. Phosphor, damit bis zum Schmelzen erhitzt, erzeugt, oft unter Feuerentwicklung, Iodphosphor, wobei ohne Zweifel das Cyan in Freiheit gesetzt wird; eben so erzeugt gepulvertes Antimon beim Erwärmen unter Geräusch Iodantimon; und Quecksilber, mit der wässrigen Auflösung des Iodcyans geschüttelt, wird, unter Freiwerden des Cyans, zu Iodquecksilber. WÖHLER. — 3. Das Iodcyan zerfällt im trockenen Zustande mit hydrothionsaurem Gase in Blausäure und in schwarzen Iodschwefel; bei Gegenwart von Wasser dagegen in Blausäure, Hydriodsäure und niederfallenden Schwefel. WÖHLER. — 4. Wässrige schweflige Säure (das trockene Gas wirkt nicht ein) zersetzt das Iodcyan, durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser und Uebertragen von dessen Wasserstoff an das Cyan, in Schwefelsäure, Blausäure und niederfallendes Iod, welches nach SERULLAS durch ein gröſseres Verhältniſs von schwefliger Säure in Hydriodsäure verwandelt wird. — 5. Das Iodcyan löst sich in wässrigem Kali zu einer Flüssigkeit, welche Blausäure, Hydriodsäure und ohne Zweifel zugleich Iodsäure enthält, daher, nach dem Versetzen mit einer Säure, Stärkmehl bläut, und, mit einem Eisenoxyd-Oxydulsalz, dann mit Salzsäure gemischt, Berlinerblau liefert. WÖHLER. — Trocknes Chlorgas und Salpetersäure zersetzen nicht das Iodcyan, SERULLAS; deſsgleichen nicht Vitriolöl nach v. DYK und Salzsäure nach WÖHLER, während nach SERULLAS das Vitriolöl Fällung von Iod, und die Salzsäure Zersetzung in Blausäure und freies Iod bewirken soll.

Verbindungen. a. Leicht in Wasser löslich; die farblose Lösung hat den Geruch und Geschmack des Iodcyans, röthet weder Lackmus, noch Curcuma, fällt keine Metallsalze und bläut nicht Stärkmehl.

b. Löst sich in wässriger Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zu farblosen Flüssigkeiten.

c. In Weingeist noch leichter löslich, als in Wasser; noch leichter in Aether und in flüchtigen Oelen, wie Terpenthinöl; auch in fetten Oelen löslich. vgl. DAVY, WÖHLER, SERULLAS, VAN DYK *).

Stickstoff und Chlor.

A. Chlorstickstoff.

Halogenazot, Chlorure d'azote.

Bildung und Darstellung. Man bringt bei einer Temperatur von + 4 bis 8°, DULONG, von + 32° und mehr (*sofern* die Bildung in der Wärme schneller, als in der *Kälte* erfolgt), PORRET, WILSON u. KIRK, die wässrige, nicht ganz gesättigte Auflösung des schwefelsauren, phosphorsauren, salzsauren, salpetersauren oder kleesauren Ammoniaks, oder der eisenhaltigen Salmiakblumen, oder des salzsauren Zinkoxydammoniaks mit Chlorgas zusammen. Das Ammoniak mufs an eine Säure gebunden seyn, welche nicht durch die Salzsäure ausgetrieben wird. Es bildet sich dabei immer freie Salzsäure. Wässriges Ammoniak giebt erst Chlorstickstoff, nachdem es durch das Chlor in salzsaures Ammoniak verwandelt ist; kohlensaures Ammoniak, salzsaures Platinoxydammoniak und schwefelsaures Kupferoxydammoniak liefern ebenfalls im Anfange keinen Chlorstickstoff. Die Bildung des Chlorstickstoffs wird gehindert durch hydrothionigsaures Ammoniak, durch Schwefelpulver, Kohlenpulver, oder wenn das Chlorgas mit $1/3$ Maafs kohlensaurem Gas oder Luft, oder mit 1 Maafs Wasserstoffgas gemengt ist. PORRET, WILSON u. KIRK.

Entweder bringt man eine mit Chlorgas gefüllte Glocke über die Auflösung eines der genannten Salze, wo das Gas absorbirt wird, und der Chlorstickstoff sich als ein ölartiges Häutchen auf der Oberfläche zeigt, bis er in Kügelchen *niederfällt*; — oder man leitet das Chlorgas in Blasen durch die

*) Ueber eine andere, Cyan und Iod enthaltende, noch genauer zu untersuchende Verbindung, welche sich bei der Zersetzung des Knallsilbers durch Hydriodsäure neben Blausäure erzeugt, und die Eigenschaft hat, salzsaures Eisenoxyd unmittelbar dunkelroth niederzuschlagen, s. GAY-LUSSAC u. LIEBIG (*Ann. Chim. Phys.* 25, 309).

genannte Auflösung. — Aufbewahrung in zugeschmolzenen Glasröhren, mit der Salzauflösung bedeckt.

Eigenschaften. Wachsgelber, ölartiger, doch sehr flüssiger Körper, von 1,653 spec. Gewicht. Davy. Gefriert noch nicht bei ungefähr — 40°. Verdunstet sehr schnell an der Luft. Läfst sich noch unter + 71° destilliren. — Scheint nicht die Elektricität zu leiten. Porret, Wilson u. Kirk. — Riecht eigenthümlich durchdringend, die Augen schmerzhaft, die Respirationsorgane weniger, als Chlorgas, angreifend.

	Nach Davy			Nach Porr., Wils. u. Kirk's Angabe					
				früher			später		
	M.G.			M.G.			M.G.		
Stickstoff	1	14	9	1	14	11,7	1	14	11,6
Chlor	4	141,6	91	3	106,2	88,3	3	106,2	87,6
Wasserstoff	»	»	»	»	»	»	1	1	0,8
Chlorstickstoff	1	155,6	100	1	120,2	100,0	1	121,2	100,0

Zersetzungen. 1. Durch viele Veranlassungen werden die beiden, nur durch eine sehr geringe Affinität zusammengehaltenen, Bestandtheile dieses Körpers *rasch* getrennt; beide, besonders der Stickstoff, verwandeln sich schnell in Gas, und bringen einen äufserst heftigen Knall, Zerschmetterung der umgebenden Gefäfse u. s. w. hervor. 2 Gran Chlorstickstoff bewirken einen stärkeren Knall, als ein Flintenschufs. Das sich beim Verpuffen zeigende Licht mufs aus der Compression der umgebenden Luft erklärt werden. *S.* 101.

Die das Verpuffen veranlassenden Umstände sind entweder unmittelbare Temperaturerhöhung bis zu wenigstens 93°, z. B. Annäherung eines glühenden Eisens an seinen Dampf, u. s. w., oder sie bestehen in der Berührung mit einem Körper, der sich mit einem Theil des Chlors unter Wärmeentwicklung vereinigt. Die heftigste Detonation bringt der Phosphor hervor; etwas weniger heftige das Phosphorcalcium, der in Schwefelkohlenstoff aufgelöste Phosphor, Phosphorwasserstoffgas, welches dabei verschwindet, hydrothionige Säure, Salpetergas, concentrirtes wässriges Ammoniak, Manganseife, Bleipflaster, Kupferseife, Quecksilberoxydul- und Oxyd-Seife, Silberseife, Steinöl, Bernsteinöl, Terpenthinöl, Pomeranzenöl,

phosphorhaltender Campher, Palmenöl, Fischthran, Baumöl, campherhaltiges Baumöl, Leinöl, Ambra, Myrrhe, Federharz. — Kalihydrat bringt bei Gegenwart von Wasser ebenfalls die Verpuffung zuwege durch die sich bei seinem Auflösen *entwickelnde* Wärme. Porret, Wilson u. Kirk.

2. Der Chlorstickstoff wird *allmälig*, blofs unter, von Entwicklung des Stickgases herrührendem, Aufbrausen zersetzt, während das Chlor in neue Verbindungen tritt, durch Quecksilber und Kupfer, durch verdünntes wässriges Ammoniak und Kali, durch Kalk, kohlensauren Kalk, rothes Bleioxyd, Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bittererde-Seife, durch gemeines Harz und Ochsengallenharz unter schwachem *Aufbrausen*; — durch Phosphoräther, Kali-, Alaunerde-, Zinn- und Kobalt-Seife, und durch Harz und Gummilack, in Weingeist aufgelöst, unter starkem Aufbrausen. — In Berührung mit salpetersaurem Silberoxyd bildet er Chlorsilber; aus dem Schwefelwasserstoffgase fällt er den Schwefel; aus dem Arsenikwasserstoffgase das Arsenik. Porret, Wilson u. Kirk. — Concentrirte Salzsäure erzeugt damit salzsaures Ammoniak unter Abscheidung von mehr Chlorgas, als in dem Chlorstickstoff vorhanden war, weil hier die Salzsäure an den Stickstoff Wasserstoff abtritt, und selbst zum Theil in Chlor verwandelt wird.

Ohne zersetzende Wirkung auf den Chlorstickstoff zeigen sich: Schwefel, Schwefelalkohol, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, blausaures Eisenoxydulkali, Zinn, Zink, Grauspiefsglanzerz, Zinnober, Kohle, Gagat, Schellack, Weihrauch, Scammonium, Leberaloe, Ammoniakharz, Wachs, Wallrath, *Fettwachs*, Butter, Schweinefett, Weingeist, Schwefeläther, Salpeternaphtha, Zucker, Manna, Gummi, Stärke, Indigo, Kinogummi, Katechu, trockenes Eiweifs und Benzoesäure. — Auch läfst sich der Chlorstickstoff, wie es scheint, ohne Zersetzung, in Sauerstoff-, Wasserstoff-, ölerzeugendem und Stick-Gas, und in atmosphärischer Luft verdampfen. Porret, Wilson u. Kirk.

Verbindungen. a. Mit Schwefelkohlenstoff mischt er sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche mit Phosphor oder Oel nicht verpufft, sondern bei einem Ueberschufs der beiden letztern sich ohne Verpuffung entzündet. — b. Mit mehre-

ren organischen Stoffen, jedoch mit den meisten unter Aufbrausen und also wenigstens theilweiser Zersetzung, namentlich mit Asphalt, Elaterit, Kopal, Mastyx, Guajak, Euphorbium, stinkendem Asand, Campher, Schwefelcampher, Muskatöl, Talg- und Oel-Säure, mit Baumöl, Palmenöl und Terpenthinöl, durch die man Chlorgas streichen liefs, und mit Baumöl, welches über Sublimat gekocht worden ist. Porret, Wilson u. Kirk.

B. a. Wässrige Salpetersalzsäure.

Salpetrige Salzsäure, Königswasser, Goldscheidewasser, Acide nitromuriatique, Aqua Regis.

Bildung und Darstellung. Durch Vermischen wässeriger Salpetersäure mit wässeriger Salzsäure; beim Auflösen eines salpetersauren Salzes in wässriger Salzsäure; beim Auflösen eines salzsauren Salzes, oder eines Chlormetalls in wässriger Salpetersäure. In allen diesen Fällen, besonders schnell in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit allmälig gelb, weil sich durch Oxydation des Wasserstoffs in der Salzsäure oder des Metalls im Chlormetall Chlor und salpetrige Säure bilden. Die Abscheidung des Chlors erfolgt nur so lange, bis die Flüssigkeit mit demselben gesättigt ist, sie geht aber fort, wenn das gebildete Chlor bei offnem Gefäfse immer wieder entweichen kann, bis endlich entweder alle Salpetersäure, oder der ganze Gehalt an Salzsäure oder Chlormetall zersetzt ist. Berzelius. Hat man die Flüssigkeit so lange erhitzt, dafs sie kein Chlor mehr entwickelt, so vermag sie auch kein Gold mehr zu lösen. Davy (*Quart. J. of Sc.* 1, 67; auch *Gilb.* 57, 296). — Salzsaures Gas verdichtet sich nicht mit salpetrigsaurem Dampfe; wässerige Salzsäure ist zwar mit salpetriger Säure mischbar, dieses Gemisch löst jedoch das Gold nicht auf. Davy. — Gewöhnlich nimmt man 1 Salpetersäure auf 2 bis 3 Salzsäure. — Gelbe, rauchende, sehr ätzende Flüssigkeit. — Dient zum Auflösen solcher Metalle in Salzsäure, welche geringe Affinität gegen den Sauerstoff haben.

b. Salpetersaurer Chlorkohlenstoff.

Erhitzte Salpetersäure löst Anderthalb-Chlorkohlenstoff auf, wovon ein Theil beim Erkalten, der andere beim Versetzen mit Wasser niederfällt. Die Lösung fällt nicht das salpetersaure Silber. FARADAY.

C. a. Salzsaures Ammoniak.

Salmiak, Sal ammoniacum. — Findet sich bei Vulkanen. Gleiche Maafse salzsaures und Ammoniak-Gas verdichten sich unter Wärmeentwicklung rasch zu Salmiak.

Darstellung. 1. In Aegypten sublimirt man Salmiak aus dem beim Verbrennen des Kameelmistes erhaltenen Rufse. — 2. Man verbrennt in eigenen Oefen ein Gemenge aus Steinkohle, Kochsalz, thierischen Theilen und Thon, und sublimirt den dabei erzeugten Rufs. — 3. Das durch trockene Destillation fester thierischer Substanzen, oder durch Destillation verfaulten Harns erhaltene unreine kohlensaure Ammoniak wird entweder gleich durch Salzsäure oder salzsauren Kalk, salzsaure Bittererde oder Alaunerde in salzsaures Ammoniak verwandelt, oder es wird zuerst durch Schwefelsäure, Eisenvitriol oder Gyps in schwefelsaures Ammoniak, und dieses durch Kochsalz in salzsaures Ammoniak umgeändert. — Das Salz wird meistens durch Sublimation abgetrennt, und stellt sich dann in oft noch grau- oder braungefärbten Kuchen von fasrigem Gefüge dar, welche durch Sublimation im Kleinen, oder durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Krystallisiren gereinigt werden, wo das Salz in feinen Krystallen, *Salmiakblumen, gereinigter Salmiak,* erscheint.

Eigenschaften. Krystallisirt in regelmäfsigen Oktaedern, in Würfeln und in federähnlichen Krystallen; spec. Gew. 1,450. WATTSON. Verdampft im Feuer unzersetzt, ohne zu schmelzen. Luftbeständig. Schmeckt scharf salzig, urinos.

		M.G.		Kirwan	Bucholz	Berzel.		Maafs
Ammoniak	1	17	31,8	25	31	31,95	Ammoniakg.	1
Salzsäure	1	36,4	68,2	75	69	68,05	Salzs. Gas	1
Salmiak	1	53,4	100,0	100	100	100,00		

Kalium, mit Salmiak erhitzt, bildet Chlorkalium, unter Entwicklung von 2 Maafsen Ammoniakgas auf 1 Maafs Wasserstoffgas. DAVY. Aehnlich verhalten sich Eisen und andere Metalle, die jedoch weniger rasch einwirken. Die daraus entstehenden Chlormetalle vereinigen sich oft mit dem abgeschiedenen Ammoniak, oder mit unzersetztem Salmiak. — Löst sich in 3 Wasser von 19° unter starker Kälteerzeugung und in 1 kochendem Wasser auf. Sehr wenig in Weingeist auflöslich.

b. Chlorsaures Ammoniak.

Man erhält es nach GAY-LUSSAC durch Vermischen der wässrigen Chlorsäure mit wässrigem Ammoniak; nach CHENEVIX durch Zersetzung des chlorsauren Baryts, Strontians oder Kalks mit kohlensaurem Ammoniak. — Krystallisirt in feinen Nadeln; schmeckt sehr stechend. Scheint sich nach VAUQUELIN noch unter dem Siedpuncte des Wassers zu verflüchtigen. — Verpufft auf einer heifsen Unterlage mit rother Flamme, wie der flammende Salpeter; zersetzt man das Salz durch gelinde Wärme, so erhält man Chlorgas, Stickgas und wenig Sauerstoffgas oder vielleicht oxydirtes Stickgas, und es bleibt wenig salzsaures Ammoniak mit Säureüberschufs. VAUQUELIN. — Sehr auflöslich in Wasser und Weingeist. CHENEVIX.

c. Phosgen-Ammoniak.

1 Maafs Phosgengas verdichtet sich unter starker Wärmeentwicklung mit 4 Maafsen Ammoniakgas zu einem weifsen, geruchlosen Körper, von salzig stechendem Geschmack, die Pflanzenfarben nicht ändernd.

Nach JOHN DAVY.

	M.G.			Oder:	Maafs
Ammoniak	2	34	40,77	Ammoniakgas	4
Phosgen	1	49,4	59,23	Phosgengas	1
Phosgenammoniak	1	83,4	100,00		

Oder: 6 M.G. Wasserstoff, 2 Stickstoff, 1 Kohlenstoff, 1 Chlor und 1 Sauerstoff.

Wässrige Phosphor-, Schwefel- und Salpeter-Säure entwickeln aus ihm 2 Maafse salzsaures Gas auf 1 Maafs kohlen-

saures Gas. Auch wässrige Salzsäure zersetzt diesen Körper. Essigsäure löst ihn ohne Aufbrausen auf. Läfst sich in kohlensaurem, schwefligsaurem und salzsaurem Gase ohne Zersetzung sublimiren. — An der Luft zerfliefst er. John Davy.

d. Chlorboron-Ammoniak.

1 Maafs Chlorborongas verdichtet, wenn das Ammoniakgas im Ueberschufs gegeben ist, 1 ½ M. von diesem, und bildet damit eine weifse Materie, die etwas minder flüchtig ist, als Salmiak, und sich unzersetzt sublimirt. Berzelius.

e. Chlorphosphor-Ammoniak.

Drittehalb-Chlorphosphor, in trocknem Ammoniakgas erhitzt, absorbirt dasselbe unter Wärmeentwicklung. *Man mufs,* um die Berührungspuncte zu erneuern, die Masse öfters pulvern. Eben so verhält sich der Anderthalb-Chlorphosphor, bei welchem der überschüssige Phosphor abgeschieden wird. — Es bildet sich ein weifses Pulver, welches bei abgehaltenem Luftzutritt, so lange es kein Wasser absorbirt hat, *selbst in der Weifsglühhitze feuerbeständig,* und geruch- und geschmacklos ist. — In die Flamme gehalten, zeigt es schwache Spuren von Entzündung, färbt die Flamme gelb, und hinterläfst Phosphorsäure. — Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Ammoniakgas, brennt ein wenig, und läfst phosphorsaures Kali nebst Chlorkalium. — Durch kochendes Wasser, durch Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure, und durch wässriges Kali wird es nicht verändert. Davy. Nach Grouvelle wird es durch wässriges Kali sogleich unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt; auch löst es sich nach ihm allmälig in Wasser auf zu neutralem phosphorsauren und salzsauren Ammoniak, und es mufs demzufolge 1 M.G. Chlorphosphor auf 3 ½ M.G. Ammoniak enthalten.

f. Chlorschwefel-Ammoniak?

Der Chlorschwefel absorbirt nach Thomson Ammoniakgas, wodurch er sich in eine feste, je nach dem Verhältnisse bald purpurrothe, bald goldgelbe Substanz verwandelt. Nach Grouvelle existirt kein Chlorschwefelammoniak, da sich der Chlor-

schwefel mit Ammoniakgas, unter lebhafter Wärmeentwicklung, sogleich zu salzsaurem Ammoniak, zu Stickgas und zu Schwefel zersetzt.

g. Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff-Ammoniak.

Der Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff nimmt allmälig viel Ammoniakgas auf; die Verbindung ist anfangs flüssig, wird bei mehr Ammoniak fest. Sie schmeckt erst scharf, dann schweflig. — Im reinen Zustande läſst sie sich unzersetzt sublimiren; hat sie jedoch etwas Wasser angezogen, so schmilzt sie beim Erhitzen, und giebt zuerst Ammoniakgas, dann schwefligsaures Gas und eine ätherische, nach Blausäure riechende, Flüssigkeit, und endlich ein aus salzsaurem und schwefligsaurem Ammoniak bestehendes Sublimat. — Zieht aus der Luft Krystallwasser an, ohne zu zerflieſsen; löst sich in Wasser auf (wahrscheinlich zu kohlensaurem, schwefligsaurem und salzsaurem Ammoniak). Berzelius.

D. Chlorcyan.

Acide chlorocyanique; Berthollet's oxydirte Blausäure.

Bildung. Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht auf vollkommen trocknes Cyanquecksilber, bildet aber im Lichte Chlorcyan. Chlorgas wirkt nicht in der Dunkelheit auf, mit Luft gemengten, Blausäuredampf; an der Sonne bildet es sogleich, ohne Verpuffung, einen dichten Nebel und ölige Tropfen. — Chlorgas, mit wässriger Blausäure gesperrt, erzeugt Salzsäure und Chlorcyan, das sich zum Theil in öligen Tropfen an die Glocke anlegt. Gay-Lussac. vgl. auch *S.* 466.

Darstellung. Man leitet so lange Chlorgas durch wässerige Blausäure, bis die Flüssigkeit Indigauflösung entfärbt, also Ueberschuſs von Chlor enthält, welcher durch Schütteln mit Quecksilber hinweggenommen wird. Aus der, Salzsäure und Chlorcyan haltenden, Flüssigkeit entwickelt man durch Erwärmen ein Gemenge aus kohlensaurem Gase, das sich nebst Ammoniak beim Erwärmen erzeugt, und aus Chlorcyan. Ohne kohlensaures Gas läſst sich der Chlorcyan aus jener Flüssigkeit unter der Luftpumpe entwickeln. Gay-Lussac.

Eigenschaften. Farbloses Oel, das sich bei 18° zu verflüchtigen scheint, von höchst reizendem, Thränen erregenden Geruch; Lackmus röthend (vielleicht von beigemischter Salzsäure); nicht brennbar. GAY-LUSSAC.

Nach GAY-LUSSAC's Vermuthung.

		M.G.				Maafs	sp.Gew.
Cyan	1	26	42,35	Cyangas	1	1,8026	
Chlor	1	35,4	57,65	Chlorgas	1	2,4543	
Chlorcyan	1	61,4	100,00	Chlorcyandampf	2	2,1285	

Zersetzungen. 1. Ein Gemenge aus Chlorcyandampf und Sauerstoffgas oder aus Chlorcyandampf und Wasserstoffgas läfst sich nicht durch den elektrischen Funken verpuffen. Ist der Chlorcyandampf mit beiden Gasarten zugleich *gemengt*, so verpufft er durch den elektrischen Funken *mit bläulich*-weifsem Lichte; es bildet sich ein sehr dichter Nebel, nebst kohlensaurem Gas vom ganzen und Stickgas vom halben Umfange des verschwundenen Chlorcyandampfes. — 2. Antimon, im Chlorcyandampfe erhitzt, erzeugt Chlorantimon unter Ausscheidung von Cyangas. — 3. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt das Chlorcyan in Salzsäure, Kohlensäure und Ammoniak durch Zersetzung von 4 M.G. Wasser. 4 M.G. Sauerstoff des Wassers bilden mit 2 Kohlenstoff 2 Kohlensäure; 1 Wasserstoff mit 1 Chlor 1 Salzsäure, und 3 Wasserstoff mit 1 Stickstoff 1 Ammoniak. Wässriges Chlorcyan fällt nicht salpetersaures Silberoxyd. GAY-LUSSAC.

Verbindungen. a. Das Chlorcyan ist mit dem Wasser verbindbar.

b. Mit Kalium, vielleicht auch mit andern Metallen.

c. Mit Alkalien. Wässrige Alkalien absorbiren den Chlorcyandampf in grofser Menge; die Verbindung riecht nach Chlorcyan, wenn nicht das Alkali vorwaltet. Hinzugefügte Säuren scheiden das Chlorcyan ab, worauf es sich sogleich mit 4 M.G. Wasser in Kohlensäure, Salzsäure und Ammoniak zersetzt. Jedoch schon vor dem Zusatz einer Säure scheint das Chlorcyan eine Veränderung erlitten zu haben, da die Chlorcyanalkalien mit den Eisenoxydsalzen keinen grünen Niederschlag mehr erzeugen.

d. Mit Eisenoxyd zu einer grünen Verbindung *).

Stickstoff und Fluor.

A. *Flufssaures Ammoniak.*

a. Einfach. — Ammoniakgas vereinigt sich nach Davy mit der aus Flufsspath und Vitriolöl erhaltenen Flufssäure ohne alles Freiwerden von Wasser. Man erhält das trockene Salz auch durch Erhitzen eines feinen trockenen Gemenges von 1 Salmiak und etwas mehr, als 2 Fluornatrium, in einem Platintiegel. Dieser ist mit einem umgekehrten Deckel zugedeckt, in den man, um ihn kühl zu halten, öfters Wasser tröpfelt, und an welchem sich das flufssaure Ammoniak in kleinen Säulen leicht, und ohne Verunreinigung mit Salmiak sublimirt. War das Gemenge etwas feucht, so entwickelt sich im Anfange Ammoniak, und es bildet sich eine entsprechende Menge von doppelt-saurem Salz. Berzelius.

Luftbeständiges Salz, welches in der Hitze schmilzt und sich bei niedrerer Temperatur sublimirt, als Salmiak; von sehr stechendem salzigen Geschmacke. Wird durch Kalium in der Glühhitze in Fluorkalium und in 2 Maafse Ammoniakgas auf 1 M. Wasserstoffgas zersetzt. H. Davy. Entwickelt, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Ammoniak, und verwandelt sich in doppeltsaures Salz; noch schneller in der Hitze. Greift nicht blofs im feuchten Zustande, selbst bei Ueberschufs von Ammoniak, Wiegleb (*Crell N. Entdeck.* 1, 13), sondern nach Berzelius sogar im trocknen Zustande in der Kälte das Glas an, indem es nach J. Davy in Ammoniak und in Fluorsiliciumammoniak zerfällt. Leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich. Das trockene Salz absorbirt viel Ammoniakgas, und wird dadurch

*) Bei der Zersetzung des Knallsilbers durch Salzsäure erzeugt sich nach Gay-Lussac u. Liebig (*Ann. Chim. Phys.* 25, 306) neben Blausäure eine eigenthümliche Säure, welche Chlor, Cyan und wahrscheinlich Wasserstoff enthält, Lackmus röthet, stechend schmeckt, nicht das salpetersaure Silber fällt, beim Aussetzen an die Luft durch dasjenige Ammoniak neutralisirt wird, welches durch Zersetzung des einen Theils dieser Säure entsteht, und welche nach der Sättigung mit einem Alkali die Eigenschaft besitzt, die Eisenoxydsalze dunkelroth zu färben. *Hydrochlorcyansäure?*

zu einem *basischen Salze*, welches jedoch beim Sublimiren wieder dieses Ammoniak verliert. Berzelius.

b. Doppelt. — Durch Abdampfen des in Wasser gelösten einfach-sauren Salzes bei 36 bis 40°, wobei die Hälfte des Ammoniaks entweicht. — Körnige Krystalle, in warmer Luft beständig, bei gewöhnlicher Temperatur mit einer kriechenden Bewegung zerfliefsend. Berzelius (*Pogg.* 1, 17). Verflüchtigt sich in der Hitze als ein weifser stechender Rauch, der beim Einathmen sehr nachtheilig wirkt.

B. Fluorboron-Ammoniak.

a. Halb. — Gleiche Maafse Fluorborongas und Ammoniakgas vereinigen sich zu einem weifsen, undurchsichtigen, festen Körper, der sich in verschlossenen Gefäfsen bei gelinder Wärme unverändert sublimirt (bei Gegenwart von Wasser in sich sublimirendes Fluorboron-flufssaures Ammoniak und in zurückbleibende Boraxsäure zerfällt), und sich im Wasser zu flufs- und borax-saurem Ammoniak (nach Berzelius zu flufssaurem Boraxsäure-Ammoniak und zu boraxsaurem Ammoniak) auflöst. J. Davy.

b. Viertel. — 1 Maafs Fluorborongas bildet mit 2 Maafsen Ammoniakgas eine wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Erhitzen, durch Aussetzen an die Luft, durch Kohlensäure oder durch Salzsäure den Ueberschufs des Ammoniaks verliert, und zu der ersten festen Verbindung wird. J. Davy.

c. Sechstel. — 1 Maafs Fluorborongas vereinigt sich mit 3 Maafsen Ammoniakgas zu einer Flüssigkeit, die mit *b* in ihren Eigenschaften übereinkömmt. J. Davy.

	a				b			
	M.G.			J.Davy	M.G.			J.Davy
Ammoniak	2	34	20,53	20	4	68	34,07	33
Fluorboron	1	131,6	79,47	80	1	131,6	65,93	67
Fluorboronammoniak	1	165,6	100,00	100	1	199,6	100,00	100

	c			
	M.G.			J.Davy
Ammoniak	6	102	43,66	43
Fluorboron	1	131,6	56,34	57
Fluorboronammoniak	1	233,6	100,00	100

C. *Fluorboron-flufssaures Ammoniak.*

Boraxsäure treibt aus einfach-flufssaurem Ammoniak einen Theil des Ammoniaks aus, und erzeugt in Verbindung von 1 M.G. 6fach-flufssaurer Boraxsäure mit 2 M.G. einfach-flufssaurem Ammoniak ein flufssaures Boraxsäure-Ammoniak, welches beim Abdampfen zu einer Verbindung von Fluorboron mit flufssaurem Ammoniak wird, und durch Sublimation von überschüssig zugefügter Boraxsäure befreit werden kann. — Das Sublimat ist weifs, an den heifser gewordenen Stellen geschmolzen und durchsichtig, aber nirgends krystallinisch. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Fluorboron-flufssaure Ammoniak in kleinen Säulen. Es schmeckt wie Salmiak und röthet Lackmus. Es wird durch Vermischen mit Ammoniak und Abdampfen nicht verändert. Es löst sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Weingeist. Berzelius.

Stickstoff und Stickstoff.

A. *Salpetrige Salpetersäure.*

Rauchende Salpetersäure, Spiritus nitri fumans. — Bildet sich beim Zusammenbringen des Salpetergases mit Salpetersäure; bei Zersetzung der Salpetersäure durch verschiedene Ursachen. Besteht nur in Verbindung mit Wasser. Man erhält sie in concentrirter Gestalt durch Destillation des getrockneten Salpeters mit $^5/_8$ Vitriolöl. Bei diesem kleinern Verhältnisse der Schwefelsäure werden die letzten Antheile der Salpetersäure erst bei höherer Temperatur, in Sauerstoffgas und in salpetrigsauren Dampf zersetzt, übergetrieben, welcher letztere von der früher in die Vorlage übergegangenen Salpetersäure absorbirt wird. — Pomeranzengelbe Flüssigkeit, rothe salpetrigsaure Dämpfe ausstofsend; von beträchtlichem spec. Gewicht; bei -49^0 zu einer sehr dunkelrothen Masse gefrierend. — Wird durch Verdünnen mit Wasser, unter Entwicklung von Stickoxydgas und wohl zugleich unter Bildung von untersalpetriger Säure, grün, dann blau, endlich farblos. Bei Zusatz von Vitriolöl zu der entfärbten Flüssigkeit erscheinen diese Farben nach Gay-Lussac wieder in der umgekehrten Folge. Ein

Alkali zersetzt sie in salpetersaures Salz und in Salpetergas. Sie oxydirt brennbare Körper besonders rasch, und zeigt daher viele von den Zersetzungen der wässrigen Salpetersäure mit besonderer Lebhaftigkeit und Wärmeentwicklung. Namentlich bewirkt sie, in eine offene oder lose bedeckte, mit hydrothionsaurem Gas gefüllte Flasche geschüttet, in einigen Augenblicken Entzündung mit blauer, zur Oeffnung heraustretender Flamme und kleiner Explosion.

B. a. Untersalpetrigsaures Ammoniak.

Durch Zersetzen des untersalpetrigsauren Blei's mit schwefelsaurem Ammoniak. — Die Auflösung giebt an der Luft eine undeutlich krystallisirte Salzmasse, welche 0,137 (*1 M.G.*) Wasser enthält, und beim Erhitzen Wasser, Stickoxydul und Ammoniak entwickelt. — Die wässerige Auflösung zersetzt sich schon bei 50° unter Entwicklung von Stickgas, wobei sie neutral bleibt. Berzelius (*Gilb.* 40, 206).

b. Salpetersaures Ammoniak.

Flammender Salpeter, Nitrum flammans. — Ein neutrales Gemisch von wässeriger Salpetersäure und reinem oder kohlensaurem Ammoniak wird abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. — 6seitige Säulen mit 6seitigen Pyramiden, oder dünne Nadeln; bei stärkerem Abdampfen faserig oder dicht. Von scharfem, bittern, unangenehmen Geschmacke.

	M.G.			Berzelius	Kirwan	Davy prismat.	Davy faserig.	Davy dichtes	Ur dichtes
Ammoniak	1	17	21,25	21,143	23	18,4	19,3	19,8	23,3
Salpetersäure	1	54	67,50	67,625	57	69,5	72,5	74,5	65,0
Wasser	1	9	11,25	11,232	20	12,1	8,2	5,7	11,7
Salpeters. Amm.	1	80	100,00	100,000	100	100,0	100,0	100,0	100,0

Entzündet sich auf glühenden Körpern mit gelblichem Lichte und einiger Explosion, unter Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Stickgas; verpufft auf glühenden Kohlen; giebt bei gelindem Erhitzen nichts als Wasser und oxydirtes Stickgas als Zersetzungsproducte. — Es schmilzt bei

108°, entwickelt bei 150 weifse Nebel, die sich zu Tropfen verdichten, kömmt bei 225 in schwaches Aufwallen, fängt bei 238° an, Stickoxydulgas zu entwickeln, noch mehr bei 250°. Bei dieser Temperatur, die lange unverändert bleibt, sublimirt sich etwas salpetersaures Ammoniak; das rückständige Salz gesteht beim Erkalten krystallinisch. Ist das salpetersaure Ammoniak mit gleichviel Chlorcalcium gemengt, so entwickelt es in der Hitze salpetrige Säure und Chlor- und Stick-Gas, dann sublimirten Salmiak, und läfst Chlorcalcium mit Kalk. Ein Gemenge aus gleichviel salpetersaurem Ammoniak und Chlorkalium giebt beim Erhitzen Stickgas, Chlorgas, sublimirten Salmiak, und, als Rückstand, salpetersaures Kali und Chlorkalium. PLEISCHL (*Schw.* 38, 462). — Das Salz löst sich in 2 kaltem, in 1 heifsem Wasser, unter Kälteerzeugung, auf; zerfliefst an der Luft.

1 Maafs Cyangas, mit ungefähr 1,5 Maafs Ammoniakgas gemengt, bildet anfangs einen weifsen dicken Nebel, der bald verschwindet, und vereinigt sich in einigen Stunden mit ihm zu einer braunen festen Materie, welche sich nur zum Theil, und zwar mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auflöst. Diese Auflösung giebt mit Eisensalzen kein Berlinerblau. GAY-LUSSAC. — Diese braune Substanz scheint nicht sowohl, wie GAY-LUSSAC annahm, *Cyanammoniak* zu seyn, sondern ein Gemenge von Stickkohlenstoff und anderen Zersetzungsproducten.

c. Blausaures Ammoniak.

Wird erhalten durch Vermischen der Blausäure mit liquidem Ammoniak; oder durch Fällen des blausauren Kalks mit kohlensaurem Ammoniak; oder durch Destilliren des blausauren Eisenoxydulammoniaks; oder eines Gemenges von 3 Salmiak, 2 blausaurem Eisenkali und 10 Wasser. ITTNER. — Krystallisirt in Würfeln und rechtwinklig 4seitigen Säulen, oder farrenkrautartig. Sehr flüchtig, hat seinen Siedpunct schon bei 36°; die Spannung seines Dampfes beträgt bei 22° 0,045 Meter. GAY-LUSSAC. Schmeckt und riecht nach Ammoniak und Blausäure zugleich. ITTNER. Enthält im krystallisirten Zustande kein Wasser. BERZELIUS. Zersetzt und verkohlt sich äufserst leicht beim Erhitzen, GAY-LUSSAC; sein Dampf verbrennt mit Flamme unter Absatz von kohlensaurem Ammoniak. ITTNER. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

d. Schwefelblausaures Ammoniak.

Krystallisirt nicht, zerfliefst an der Luft. PORRET.

e. Geschwefelt-schwefelblausaures Ammoniak.

Wässriges Ammoniak löst nur wenig geschwefelte Schwefelblausäure. Die Auflösung verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. WÖHLER.

f. Hydrothion-schwefelblausaures Ammoniak.

Man sättigt absoluten Weingeist völlig mit Ammoniakgas, und mischt in einem weitmündigen Glase 100 Theile dieser Flüssigkeit mit 16 Schwefelkohlenstoff, der in 40 absolutem Weingeist gelöst ist, verschliefst das Glas sogleich luftdicht, schüttelt und überläfst es bei 15° ¼ Stunde lang sich selbst. Aus der braun werdenden Flüssigkeit krystallisirt anfangs hydrothiocarbonsaures Ammoniak, dann, nach ½ Stunde, immer mehr hydrothion-schwefelblausaures. 1½ Stunde nach vorgenommener Mischung giefst man die Flüssigkeit durch ein mit Weingeist getränktes Filter in ein andres ähnliches Glas, verschliefst es schnell und genau, und läfst es dann zuerst bei + 15°, dann bei + 8 bis 0° stehen. In 24 Stunden ist das hydrothion-schwefelblausaure Ammoniak gröfstentheils krystallisirt; später krystallisirt nur wenig, und es kann wieder ein Theil zerstört werden. Daher giefst man die Flüssigkeit nach 30 bis 48 Stunden ab, wäscht das Salz einigemal mit sehr wenig kaltem Weingeist, bis sich dieser nicht mehr bedeutend färbt, und prefst es zwischen Fliefspapier aus. Hält es etwas hydrothio-carbonsaures Ammoniak beigemischt, so setzt man es einige Zeit der Luft aus, wo dieses theils verdampft, theils zerfliefst und sich in das untergelegte Fliefspapier zieht. Soll sich das Salz halten, so mufs es im luftleeren Raume durch Vitriolöl getrocknet seyn. Löst es sich mit Trübung in Wasser, so hält es Schwefelkohlenstoff. Giebt es mit Bleisalzen, statt eines weifsen, einen rothen Niederschlag, so hält es hydrothiocarbonsaures Ammoniak; röthet die über dem Bleiniederschlag befindliche Flüssigkeit gleich nach dessen Bildung die Eisenoxydsalze, so hält es schwefelblausaures Ammoniak.

Grofse, glänzende, bald mehr citronen-, bald mehr pomeranzen-gelbe Krystalle; neutral gegen Pflanzenfarben; im frischen Zustande geruchlos, nach dem Aussetzen an die Luft nach Hydrothionsäure und Ammoniak riechend.

	M.G.	Nach Zeise's Annahme	
Ammoniak	1	17	18,28
Hydrothion-Schwefelblausäure	1	76	81,72
Hydrothion-schwefelblaus. Amm.	1	93	100,00

Das Salz schmilzt beim Erhitzen unter Aufbrausen, wird weiſs, entwickelt bei 150° viel hydrothionsaures Gas, wahrscheinlich mit Cyangas und Stickgas gemengt, Schwefelkohlenstoff, hydrothiocarbonsaures Ammoniak und ein weiſses nadelförmiges Salz, welches blausaures Ammoniak zu seyn scheint; es wird bei 200° immer brauner und dickflüssiger, entwickelt immer weniger von den genannten Stoffen, und ist endlich fest und in die braune, *S.* 489 *Anmerkung* beschriebene Materie verwandelt. — Im nicht getrockneten Zustande aufbewahrt, zerfällt es nach einigen Wochen bei abgehaltener Luft in Hydrothionsäure und in schwefelblausaures Ammoniak, bei Luftzutritt in Schwefel und in schwefelblausaures Ammoniak; eben so verhält sich das in Weingeist gelöste und der Luft dargebotene Salz; beim Erhitzen der weingeistigen Lösung erfolgt Bildung von hydrothionsaurem, unterschwefligsaurem und schwefelblausaurem Ammoniak, Absatz von Schwefel u. s. w.

Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich ziemlich reichlich in Wasser zu einer gelblichen, bei Verdünnung farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr langsam in kaltem, schneller in warmen Weingeist; noch langsamer in Aether; nicht in Steinöl. Zeise (*Schw.* 41, 100 u. 170).

Anmerkung. Indem Berzelius die Acidität und Alkalinität der meisten Körper von einem Sauerstoffgehalt abzuleiten suchte, so nahm er auch im Ammoniak Sauerstoff an. Nach seiner ersten Hypothese waren Wasserstoff, Ammoniak, Stickstoff, Salpetersäure, Wasser u. s. w. verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Radicals metallischer Natur, welches er in dem sogenannten Ammoniumamalgam mit Quecksilber verbunden vermuthete, und *Ammonium* nannte. Nach dieser Hypothese bildeten 100 Ammonium:
mit 1 . 11,0346 Sauerstoff den Wasserstoff;
— 4 . 11,0346 = 44,1384 Sauerstoff ein Ammoniumoxydul, das mit Kaliumsuboxyd die olivenfarbene Substanz des Kaliums bilden sollte;
mit 8 . 11,0346 = 88,2768 Sauerstoff das Ammoniak;
— 12 . 11,0346 = 132,4142 Sauerstoff den Stickstoff;
— 24 . 11,0346 = 264,8304 Sauerstoff das Stickoxydul;
— 36 . 11,0346 = 397,2465 Sauerstoff das Stickoxyd;

mit 48 . 11,0346 = 529,6608 Sauerstoff die untersalpetrige Säure;
— 60 . 11,0346 = 662,0760 Sauerstoff die Salpetersäure;
— 72 . 11,0346 = 794,4912 Sauerstoff das Wasser.

Später sah Berzelius den Wasserstoff für einfach, dagegen den Stickstoff als aus Sauerstoff und dem hypothetischen *Nitricum* bestehend an. Ein Mischungsgewicht des letztern = 6 bildete nach dieser Ansicht mit 8 Sauerstoff den Stickstoff, mit 16 Sauerstoff das Stickoxydul; mit 24 Sauerstoff das Stickoxyd; mit 32 Sauerstoff die untersalpetrige Säure; und mit 48 Sauerstoff die Salpetersäure. Das Ammoniak wurde als eine Verbindung betrachtet von 6 Nitricum, 3 Wasserstoff und 8 Sauerstoff, doch so, daſs der Sauerstoff an beide Stoffe zugleich gebunden sey, worin das Ammoniak mit andern organischen Verbindungen übereinkomme. Bei der Zersetzung des Ammoniaks durch Elektricität oder Hitze werfe sich der Sauerstoff ausschlieſslich auf das Nitricum, und es erscheine Stickgas und Wasserstoffgas. — Nach dieser Hypothese wäre das Ammoniak die einzige Salzbasis mit doppelter brennbarer Grundlage.

In neuester Zeit hält jedoch Berzelius (*Lehrbuch* 1825, 1, 798) die gewöhnliche, auch in diesem Handbuch angenommene *Ansicht* für die wahrscheinlichere. Er stellt zugleich die Verbindung von 1 M.G. Stickstoff mit 4 Wasserstoff, oder von 1 Ammoniak und 1 Wasserstoff einem Metall gleich, welches er *Ammonium* nennt, und nach dieser Ansicht kann das dem Chlorkalium so ähnliche salzsaure Ammoniak als Chlorammonium betrachtet werden u. s. w.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Gmelin, Leopold,

Handbuch der theoretischen Chemie

Bd.: 1,[1]

Frankfurt am Main 1827

Chem. 118 c-1,1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072688-9